ORSAY
no d'ordre . 2596

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR D'ETAT
SPECIALITE : SCIENCES PHYSIQUES

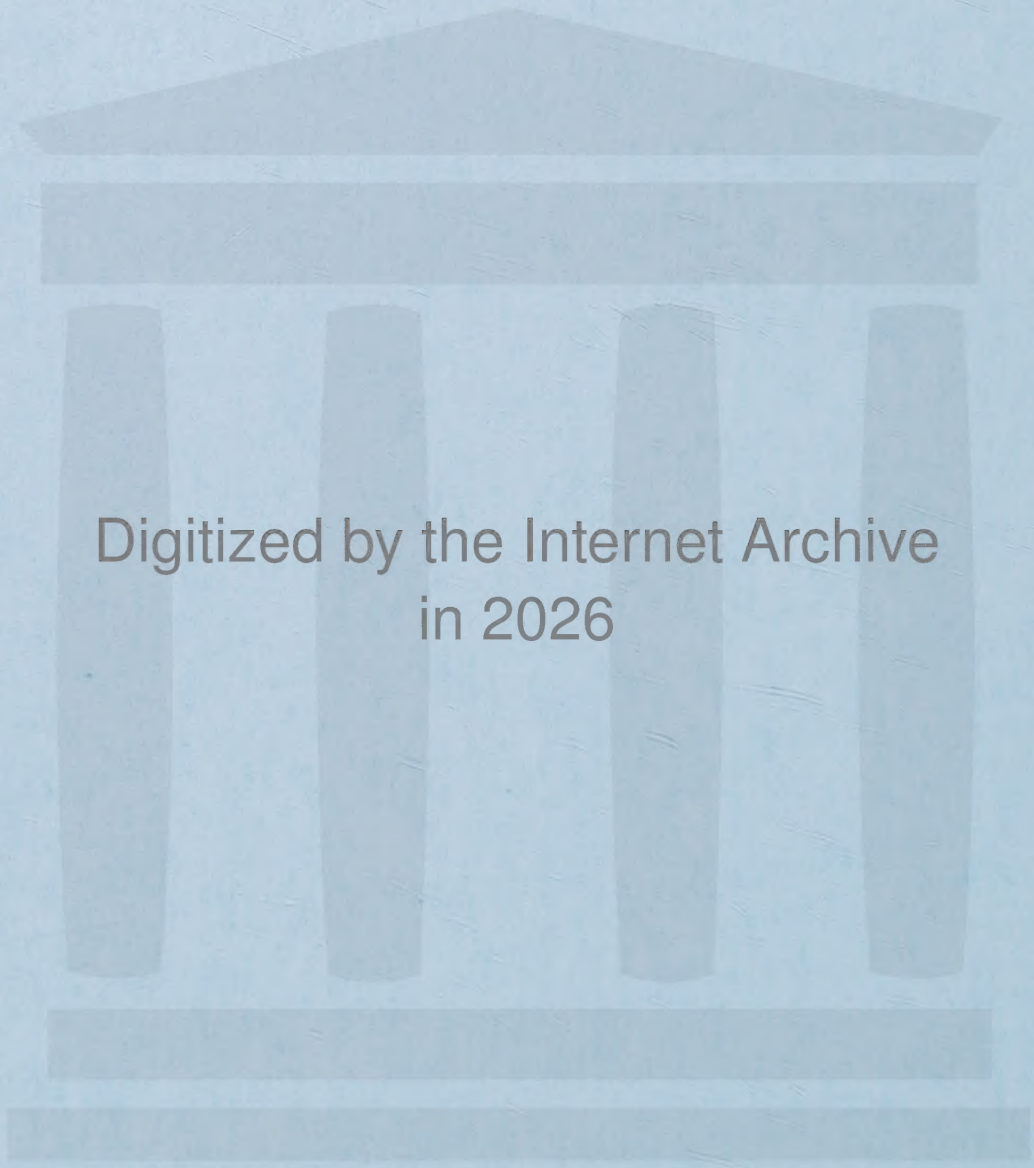
PAR

M. COLLOBERT Daniel

SUJET : **CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROCESSUS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES DANS DES PLASMAS DE PULVERISATION REACTIVE**

soutenue le 16 Juin 1982 devant la Commission d'examen

MM.	J.L.	DELCROIX	*Président*
	G.	GAUTHERIN	
	A.	RICARD	
	J.M.	MERMET	
	J.P.M.	SCHMITT	
	J.P.	REMBLIER	
	M.	TREHEUX	


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0004

ORSAY
no d'ordre . 2596

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR D'ETAT
SPECIALITE : SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. COLLOBERT Daniel

SUJET : **CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROCESSUS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES DANS DES PLASMAS DE PULVERISATION REACTIVE**

soutenue le 16 Juin 1982 devant la Commission d'examen

MM.	J.L.	DELCROIX	*Président*
	G.	GAUTHERIN	
	A.	RICARD	
	J.M.	MERMET	
	J.P.M.	SCHMITT	
	J.P.	REMBLIER	
	M.	TREHEUX	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur J.P. POITEVIN, Directeur du Centre National d'Etudes des Télécommunications d'avoir permis de mener ce travail à bien. Je veux exprimer ma gratitude à Monsieur F. DU CASTEL, Directeur Adjoint du Centre National d'Etudes des Télécommunications pour m'avoir, au moment où il avait la charge du secteur Composants à Lannion, engagé dans cette voie.

Que Monsieur J. JERPHAGNON, Directeur au Centre de Lannion soit ici vivement remercié pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et pour les facilités matérielles qu'il m'a accordées.

Monsieur M. LE CONTELLEC, Chef du Département "Technologie pour l'Imagerie et les Câbles" m'a fait profiter très tôt de son dynamisme. Je l'en remercie vivement.

Je remercie aussi Monsieur J.P. TREGUIER avec qui cette étude a commencé et Monsieur E. LE COQUIL avec qui j'ai eu de nombreuses discussions qui m'on été d'un grand secours.

Pour ces cinq années de travail, je tiens à remercier chaleureusement tous mes camarades, collaborateurs et amis qui ont su apporter tout ce qui crée les conditions d'un travail fructueux : goût de l'innovation et esprit d'équipe.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué à la réalisation du dispositif expérimental et à son perfectionnement : Messieurs G. AUDIBERT, L. BONNEL, N. GUENA, J. GUILLOU, Y. LE BIHAN ; ainsi que Monsieur L. HENAFF qui a réalisé avec compétence les tâches de dessin.

.../...

Monsieur le Professeur J.L. DELCROIX de l'Université de Paris XI, Directeur du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas d'ORSAY voudra bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour avoir continué à suivre mes travaux après avoir guidé ma thèse de 3ème Cycle, et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury.

Monsieur le Professeur G. GAUTHERIN, de l'Institut d'Electronique Fondamentale d'ORSAY a accepté le rôle ingrat de rapporteur malgré les multiples tâches qui l'assaillent. Je lui en suis reconnaissant et très honoré de la caution scientifique qu'il a bien voulu apporter à mes travaux.

Monsieur J.M. MERMET, Maître de Recherche au Service Central d'Analyses du CNRS de LYON m'a toujours fait bénéficier de son expérience dans le domaine de l'analyse par spectroscopie. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail et lui exprime ici toute ma gratitude.

Monsieur J.P. REMBLIER, Professeur à l'Ecole Supérieure d'Electricité de RENNES a bien voulu s'intéresser à ce travail et accepter de participer à ce Jury. Je le remercie très sincèrement.

Monsieur A. RICARD, Maître de Recherche au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas d'ORSAY a accepté d'être mon Directeur de Thèse, il m'a patiemment suivi et aidé à toutes les étapes de mon travail contribuant efficacement à son aboutissement. Qu'il reçoive mes remerciements les plus chaleureux.

Monsieur J. SCHMITT, Maître de Recherche au Laboratoire de Physique Nucléaire et Hautes Energies à l'Ecole Polytechnique m'a toujours réservé un excellent accueil et guidé par ses nombreuses critiques et ses judicieux conseils. Je l'en remercie.

Monsieur M. TREHEUX, Ingénieur en Chef des Télécommunications, Chef de la Division "Réseaux Optiques et Connectique" a toujours porté, dans les différentes responsabilités qu'il a dû assumer, une attention bienveillante à l'égard de mon travail. Je lui exprime ici ma plus profonde reconnaissance.

.../...

L'occasion m'est donnée ici de remercier pour leur dévouement Madame N. PRIGENT à qui je dois un travail de dactylographie rapide et soigné et Madame J. VERDEZ qui a supporté avec le sourire tous les tracas de secrétariat que j'ai occasionnés.

Les délais d'édition et de reproduction sont difficiles à tenir, que Monsieur A. LE PANNETIER, Madame S. ROUDEAU, leur collaborateurs, soient grandement remerciés pour avoir souvent fait l'impossible.

Je voudrais également remercier la DRET pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et pour son support financier, en la personne du Lieutenant Colonel LOUVET.

AVERTISSEMENT AU LECTEUR

La recherche peut être difficilement le fait de chercheurs isolés, que le lecteur sache que lorsque, dans les pages qui vont suivre, il lira "nous", il lui faudra entendre en sus de moi-même, mon camarade Yannick CHOUAN.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROCESSUS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES DANS DES PLASMAS DE PULVERISATION REACTIVE

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I.1. - APPAREILLAGE 11

I.1.1. - Enceinte 12
I.1.2. - Electrodes 12
I.1.3. - Groupe de pompage 14
I.1.4. - Générateur 14
I.1.5. - Appareillage optique 15

I.2. - ADAPTATION D'IMPEDANCE 15

I.2.1. - Préliminaire 15
I.2.2. - Impédance du plasma 16
I.2.3. - Adaptation d'impédance - Généralités 17
I.2.4. - Définition pratique d'un système d'adaptation 19
I.2.5. - Conclusions 27

II - LA PULVERISATION VUE DU POINT DE VUE ELECTRIQUE

II.1. - MOUVEMENT DES ELECTRONS : EFFET MULTIPACTOR 29

II.2. - CAS DE LA PULVERISATION HAUTE FREQUENCE 31

II.2.1. - Explication du phénomène de pulvérisation 31
II.2.2. - Dimension de la gaine 35
II.2.3. - Fonction de distribution des électrons sur le substrat 40
II.2.4. - Fonction de distribution des ions arrivant sur la cible, cas non collisionnel 41

III - LA PULVERISATION VUE DU POINT DE VUE CINETIQUE ET CINEMATIQUE

III.1. - PRINCIPES DE LA PULVERISATION CATHODIQUE, RENDEMENT 45

III.1.1. - Approche intuitive qualitative 45
III.1.2. - Approche physique quantitative 50

III.2. - FONCTION DE DISTRIBUTION EN ENERGIE DES IONS ARRIVANT SUR LA CIBLE 55

III.2.1. - Données préliminaires 55
III.2.1.1. - Mouvement des ions dans une gaine 55
III.2.1.2. - Nature des collisions dans une gaine 56
III.2.1.3. - Champ électrique dans la gaine 56

III.2.2. - Formulation des résultats 56

III.2.3. - Calcul du rendement de pulvérisation ; cas collisionnel

III.2.4. - Conclusions 58

III.3. - VITESSE DES ATOMES PULVÉRISÉS 58

III.3.1. - Expressions théoriques 58
III.3.2. - Approximations analytiques 59

III.4. - MOUVEMENT DES PARTICULES PULVERISEES DANS LE PLASMA 64

III.4.1. - Libre parcours moyen des particules pulvérisées 65
III.4.2. - Diffusion des atomes pulvérisés 66

III.5. - REPARTITION THEORIQUE DE L'EPAISSEUR OBTENUE SUR LE SUBSTRAT 72

III.5.1. - Hypothèses 72
III.5.2. - Résultats 72
III.5.3. - Représentation graphique des résultats 74

IV - EMISSION D'IONS OU DE NEUTRES EXCITES

IV.1. - INTRODUCTION 77

IV.2. - RETOUR SUR LA PULVERISATION (QUALITATIF, MICROSCOPIQUE) 78

IV.3. - STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA SURFACE LORS DE LA PULVERISATION 79

IV.4. - EXCITATION DES PARTICULES PULVERISEES 80

IV.4.1. - Mesures expérimentales 80
IV.4.2. - Discussion 82

IV.5. - DESEXCITATION 83

IV.6. - EMISSION D'IONS, EFFET DES ESPECES REACTIVES 84

IV.7. - MODELE BASE SUR LA POLARISATION DE LA SURFACE 85

IV.8. - MODELE BASE SUR LES ELECTRONS SECONDAIRES 86

IV.9. - MODELE BASE SUR LA NOTION D'EXCITATION LOCALISEE A LA SURFACE 87

V - DENSITE ET TEMPERATURE DES ELECTRONS DU PLASMA

V.1. - EXPERIENCES 91

V.1.1. - But 91
V.1.2. - Méthode 91
V.1.3. - Résultats 93
V.1.4. - Conclusions des mesures 93

V.2. - DISCUSSION : PARAMETRES ASSOCIES AUX PLASMAS DE PULVERISATION

V.2.1. - Domaine d'existence des plasmas intermédiaires 94
V.2.2. - Calcul de la température électronique 98
V.2.3. - Conclusion 101
V.2.4. - Autres grandeurs fondamentales 101

VI - MESURES OPTIQUES

VI.1. - MONTAGE EXPERIMENTAL ET METHODES 105

VI.1.1. - Appareillage 105
VI.1.2. - Résultat d'une mesure 108
VI.1.3. - Transformation électrique du signal optique 108
VI.1.4. - Interprétation 109
VI.1.5. - Restauration du signal réel 111
VI.1.6. - Etalonnage en longueur d'onde 113
VI.1.7. - Conclusion 113

VI.2. - MESURES EN EMISSION, ET EN ABSORPTION, PRINCIPES 113

VII - ETUDE DES MELANGES Ar + O_2

VII.1. - INTRODUCTION 117

VII.2. - PREAMBULE : LE POINT SUR SiO_2 117

VII.2.1. - La silice à l'état massif 118
VII.2.2. - La silice en couches minces 118

VII.3. - ETUDE DES COUCHES OBTENUES 119

VII.3.1. - Etude de la vitesse de dépôt 120
VII.3.2. - Etude de l'indice 120
VII.3.3. - Etude de la structure 120
VII.3.4. - Etude de la composition 120
VII.3.5. - Etude infra-rouge 125

VII.4. - CORRELATIONS AUX PARAMETRES ELECTRIQUES DE LA DECHARGE 127

VII.5. - ETUDE DES PROCESSUS D'OXYDATION 129

VII.6. - DISCUSSION 134

VII.6.1. - Nature de l'agent oxydant 135
VII.6.1.1. - Vérification préliminaire 135
VII.6.1.2. - Possibilité d'oxydation 137
VII.6.1.3. - Conclusion 138

VII.6.2. - Etude de la vitesse de dépôt 138
VII.6.2.1. - Vérification préliminaire 138
VII.6.2.2. - Discussion 139

VII.6.3. - Etude de l'émission électronique secondaire 141
VII.6.3.1. - Emission potentielle 141
VII.6.3.2. - Emission cinétique 142
VII.6.3.3. - Emission de champ 142
VII.6.3.4. - Conclusions 143
VII.6.3.5. - Mise en évidence des électrons secondaires 144

VII.7. - ETUDE EN EMISSION DE SiI 147

VII.7.1. - Expérience 147
VII.7.2. - Discussion 147

VII.8. - ETUDE EN EMISSION DE SiII 149

VII.8.1. - Expérience 149
VII.8.2. - Discussion 150

VII.9. - ETUDE DE LA DISSOCIATION DE L'OXYGENE 152

VII.9.1. - Expériences en émission 152
VII.9.2. - Expériences en absorption 154
VII.9.3. - Analyse cinétique 156
VII.9.3.1. - Argon 156
VII.9.3.2. - Oxygène 159

VII.9.4. - Distribution radiale de la densité des atomes excités dans un plasma Ar-O_2 produits par une onde de surface 165
VII.9.5. - Largeur Doppler des raies OI 181

VII.10 - D'OU PROVIENT L'OXYGENE TROUVE DANS LES COUCHES ? 181

VII.10.1. - Introduction 183
VII.10.2. - Résultats 183
VII.10.3. - Interprétation 184
VII.10.4. - Conclusions 184

VII.11. - ETUDE AVEC D'AUTRES GAZ, D'AUTRES CIBLES 185

VII.12. - CONCLUSIONS 189

VIII - ETUDE DES MELANGES Ar + CH_4 ET Ar + H_2

VIII.1. - ETUDE DES COUCHES OBTENUES 191

VIII.1.1. - Mesures Infra-rouges 191

VIII.1.2. - Absorption optique 193

VIII.1.2.1. - Détermination du coefficient d'absorption

VIII.1.2.2. - Détermination du gap optique 194

VIII.1.2.3. - Résultats 194

VIII.1.2.4. - Conclusions 198

VIII.1.3. - Mesure de la composition 198

VIII.2. - ETUDE DE L'EMISSION LUMINEUSE EN MELANGE Ar + CH_4 200

VIII.2.1. - Variation de la tension cible 200

VIII.2.2. - Variation de l'intensité du silicium atomique 202

VIII.2.3. - Variation de l'hydrogène atomique 202

VIII.2.4. - Variation du carbone 202

VIII.2.5. - Variation de l'intensité d'une raie du CH 205

VIII.2.6. - Variation de l'intensité d'une raie du SiH 205

VIII.3. - ETUDE DE L'EMISSION LUMINEUSE EN MELANGE Ar + H_2 205

VIII.3.1. - Variation des caractéristiques électriques 205

VIII.3.2. - Variation de l'intensité SiI 207

VIII.3.3. - Variation de l'intensité de l'hydrogène atomique 207

VIII.3.4. - Variation de l'intensité du SiH 207

VIII.4. - DISCUSSION : ORIGINE DES CHANGEMENTS DE PENTE DANS L'INTENSITE D'EMISSION 207

VIII.5. - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DE CH 214

VIII.5.1. - Introduction 214

VIII.5.2. - Dépouillement du spectre de rotation 214

VIII.5.3. - Résultats 220

VIII.5.4. - Interprétation 220

VIII.5.5. - Conclusions 222

VIII.6. - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DE SiH 222

VIII.6.1. - Introduction 222
VIII.6.2. - Dépouillement du spectre de rotation 223
VIII.6.3. - Résultats 223
VIII.6.4. - Interprétation 223
VIII.6.5. - Conclusion 227

VIII.7. - ETUDE DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE ATOMIQUE EN Ar + CH_4 ET Ar + H_2 228

VIII.7.1. - Introduction 228
VIII.7.2. - Méthode expérimentale 228
VIII.7.3. - Résultats obtenus en Ar + CH_4 230
VIII.7.4. - Résultats obtenus en Ar + H_2 230
VIII.7.5. - Discussion sur les mécanismes de création des différentes composantes 230
VIII.7.6. - Discussion sur les intensités et largeurs des différentes composantes 242
VIII.7.7. - Discussion sur l'évolution des hauteurs et des largeurs des différentes composantes en fonction de la distance à la cible 242

VIII.8. - CONCLUSIONS 245

CONCLUSION 249

ANNEXE A - CALCUL DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION EN ENERGIE DES IONS ARRIVANT SUR LE SUBSTRAT

A.1. - FORMULATION DES DONNÉES 253

A.2. - DISTRIBUTION EN ENERGIE DES IONS ARRIVANT SUR LA CIBLE 253

A.2.1. - Distribution définie par la fonction de répartition F(

A.2.2. - Densité de probabilité associée à F(x) 254

A.2.3. - Densité de probabilité associée à la fonction de répartition F(x) 257

A.3. - RESULTATS 258

ANNEXE B - REPARTITION THEORIQUE DE L'EPAISSEUR OBTENUE SUR LE SUBSTRAT EN FONCTION DE LA DISTANCE A LA CIBLE

B.1. - MISE EN EQUATION DU PROBLEME 259

B.2. - PREMIERE ETAPE DU CALCUL 261

B.3. - DEUXIEME ETAPE DU CALCUL 264

B.4. - RESULTAT 266

ANNEXE C - MESURES EN EMISSION ET EN ABSORPTION, PRINCIPES

C.1. - MESURES EN EMISSION, PRINCIPES 267

C.1.1. - Introduction 267

C.2.2. - Rappels théoriques 269

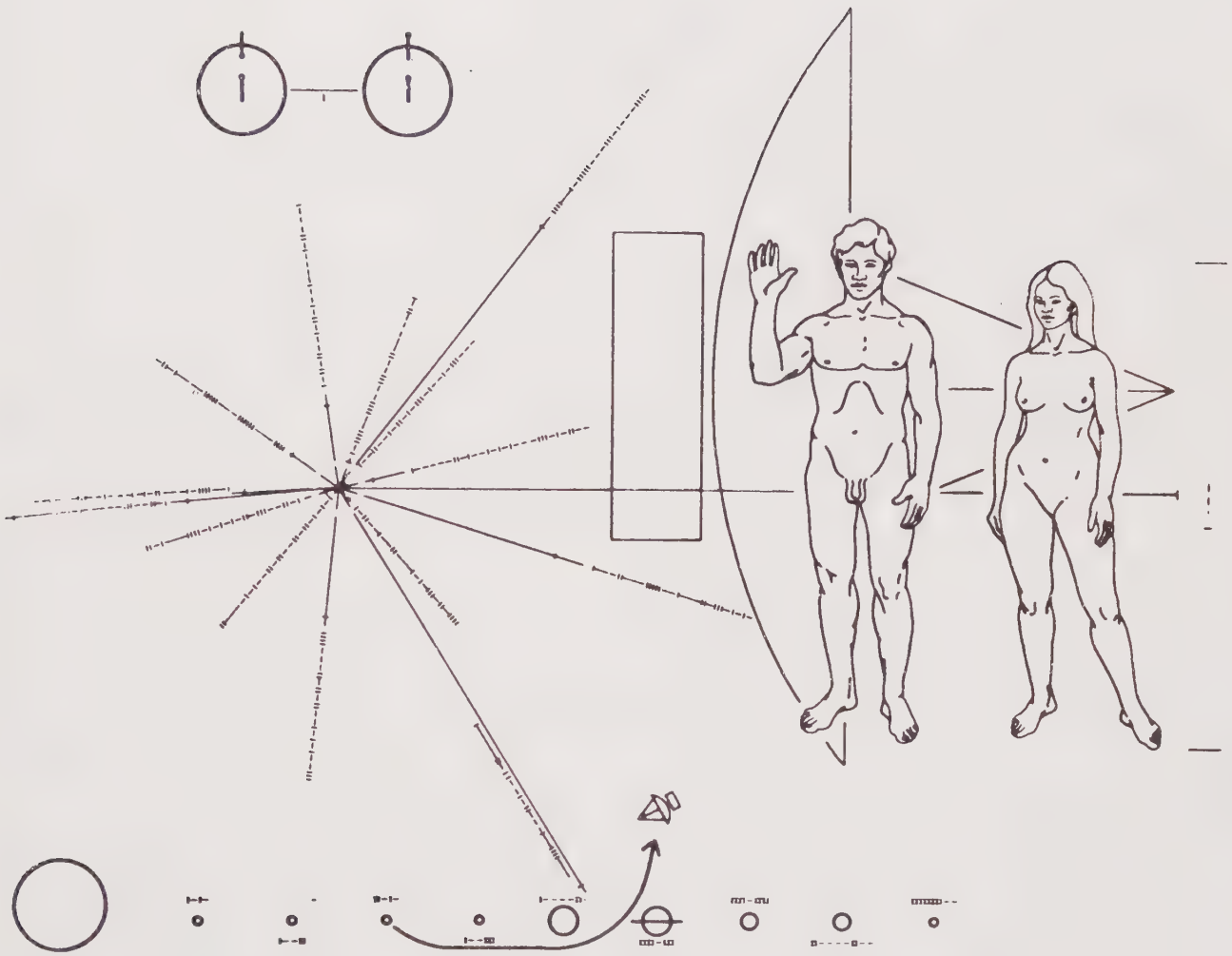
C.2.3. - Mesures de la température 274

C.2. - MESURES PAR ABSORPTION, PRINCIPES 276

ANNEXE D - POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE DEUX ATOMES DE GAZ RARES

D.1. - METHODE BASEE SUR LA THERMODYNAMIQUE 283

D.2. - METHODE BASEE SUR LA MECANIQUE QUANTIQUE 285



Amoncelant à la racine des montagnes picrate sur dynamite, panclastite sur fulminate et autres explosifs mille fois plus puissants, que la science toujours en marche ne manquera pas d'inventer, en viendra-t-on à faire sauter la planète ? Affolés par la secousse, les éclats anguleux de la motte terrestre s'en iront-ils en tourbillons, semblables à celui des Astéroïdes, ruines apparemment d'un monde disparu ?

J.H. FABRE

(Souvenirs entomologiques, X, 70)

INTRODUCTION

HISTORIQUE

La pulvérisation est dans son principe extrêmement simple et basée sur le schéma suivant : une source d'ions qui peut être un plasma ou un canon à ions, bombarde et par conséquent désintègre, pulvérise, la surface d'une cible (métallique ou non). Il y a transport des particules pulvérisées à travers le milieu ambiant (vide, plasma) vers un substrat (isolant, conducteur ; cristallin, amorphe) où ces particules se condensent pour former une couche mince.

La pulvérisation est un phénomène dont l'existence est connue depuis longtemps par les physiciens travaillant sur les décharges dans les gaz. C'est en effet dès 1852 que GROVE remarqua que dans un tube à décharge entre deux électrodes il se formait sur l'anode et sur les parois une couche métallique de même nature que le matériau constituant la cathode.

Les applications suivirent rapidement cette découverte : 1877 recouvrement des miroirs, 1930 recouvrement des matrices de phonographes par la Western Electric Company.

Les physiciens s'intéressèrent tout d'abord au mécanisme d'éjection du métal au niveau de la cible. L'explication la plus tentante était de faire l'analogie avec l'évaporation : sous l'impact des ions la cible s'échauffe localement et s'évapore. C'est la théorie proposée par CROOKES, 1891, suivi en cela par VON HIPPEL, 1926, et plus récemment par TOWNES, 1944. Mais il s'avéra rapidement qu'elle était insuffisante. KEYWELL, 1952, appliqua une théorie mise au point pour le refroidissement des neutrons dans un réacteur, préfigurant ainsi par son nouveau point de vue l'explication la plus généralement admise aujourd'hui qui est celle de pulvérisation par "transfert de moment" mise au point par SIGMUND en 1968.

.../...

Pendant que se développaient les explications relatives au mécanisme d'éjection du métal d'une cible, ECKER et EMELEUS, 1954, étudiaient le mouvement de la cible au substrat, des particules pulvérisées. Il faut reconnaître que jusqu'à présent peu de travaux ont été publiés sur ce sujet.

En revanche, les articles concernant le mécanisme de dépôt sont nombreux ; à commencer par FLORESCU, 1957, qui étudie l'action du plasma sur la germination de la couche.

DOMAINE D'APPLICATION DE LA PULVERISATION CATHODIQUE

Les problèmes d'interaction entre particules ainsi qu'entre des particules énergétiques et une surface sont importants dans de nombreux domaines. Nous citerons pour mémoire le domaine des fortes pressions où nous trouvons par exemple les études de décharge couronne : (par exemple les expériences effectuées au Laboratoire des décharges de SUPELEC par M. GOLDMAN) oxydation fine, action bactéricide de l'oxygène singulet et les études menées sur les arcs à pression atmosphérique : phénomènes aux électrodes, pieds d'arc, et surtout chimie des plasmas.

En dehors du domaine haute pression, le domaine basse pression est particulièrement intéressant. C'est, en effet, dans ce domaine que se situent les technologies d'élaboration de couches minces dont les applications sont importantes en :

- Microélectronique : couches minces de Ta, Ta_2O_5, NiCr, SiO_2... qui permettent d'obtenir des résistances et des capacités plus performantes : une meilleure stabilité dans le temps et en température, meilleure précision, encombrement réduit, circuits hybrides de haute qualité et de fiabilité plus grandes, intégration élevée (gravures fines).

- Optoélectronique : où l'on a besoin de couches :
  - . électroluminescentes : ZnS, SiC
  - . cathodoluminescentes : GaN
  - . photoconductrices : CdSe, CdS, ZnS, ZnO

- Couches minces magnétiques : comme Gd_xFe_{1-x}, GdCo, MnBi...

- Magnéto-optique : EuS, EuSe, EuTe...

.../...

- Utilisation de l'énergie solaire : où l'on a besoin de filtres interférentiels, absorbants sélectifs : sandwich $Ni-Al_2O_3-MoO_2-Al_2O_3$ ou NiS-ZnS ou encore de films photovoltaïques : $CdS-Cu_2S$, a-Si ou a-SiC.

- Visualisation-Télécopie : Ta pour les têtes thermiques destinées à la télécopie, couches de SiC pour leur protection, transistors en couches minces pour la visualisation (Si polycristallin).

- Optique intégrée : où l'on trouve :
  . des guides optiques de faible indice (SiO_2, GeO_2, verres...)
  . des guides d'indice élevé (As_2S_3, GeS Se...)

- Mémoires : amorphes, VO_2, As_2Te_3, AsTeGe

L'élaboration d'une couche mince peut se faire par plusieurs méthodes que l'on peut séparer en deux groupes :

Le premier groupe fait intervenir des espèces chargées ou actives (radicalaires, excitées par ex.). Ces espèces sont nécessaires à la création de la couche mince et interagissent avec elle : pulvérisation cathodique, ion plating, anodisation, C.V.D. plasma.

Le deuxième groupe utilise un procédé thermique ; c'est l'évaporation par filament chauffant ou par canon à électrons.

ETUDES APPARENTEES A LA PULVERISATION CATHODIQUE

a/ l'anodisation

C'est une technique permettant, par exemple, de créer des couches minces d'oxydes métalliques par oxydation du métal situé sur l'anode d'une décharge par les ions oxygène négatif formé dans cette décharge. Ici le plasma est la source même d'un composant de la couche à former. La connaissance du plasma est donc fondamentale surtout si l'on veut éviter des processus perturbateurs comme la pulvérisation de la cathode et de la couche mince formée sur l'anode [O'HANLON, 70, LIGENZA, 65, LEE et al., 70, TIBOL, HULL, 64, NYCE et al., 74].

.../...

b/ la polymérisation

Cette technique permet de former des couches minces isolantes par polymérisation dans un plasma R.F. de vapeurs organiques. Le plasma est la source même de la couche formée et sa connaissance est ici encore fondamentale : SMOLINSKI, 74.

c/ Emission de lumière par les décharges

A savoir photoémission cathodique ou photoionisation gazeuse. Généralement, ces études sont axées vers l'émission U.V. de décharges dans des mélanges de gaz et sont encore empiriques. Ces études sont liées au caractère énergétique des photons émis : excitation de phosphores par ex. : TABLAIR et al.

d/ Source d'ions négatifs

L'intérêt de ces études est évident pour les interactions gaz-surface. En effet, si on ne connaît pas le mécanisme exact de l'ionisation négative, elle est certainement due à l'ionisation de surface [MIDDLETON, 76, BEL'CHENKO et al., 75].

e/ Gravures fines

Un problème de gravure se pose actuellement dans l'industrie de la microélectronique afin d'obtenir une intégration de plus en plus grande. Les gravures actuelles permettent des définitions de quelques microns et exigent des attaques chimiques, à partir de grandes quantités de produits chimiques de haute pureté (coûteux) dans des enceintes permettant d'éliminer les produits toxiques.

Ces procédés sont limités en résolution à cause des phénomènes de surgravures (attaque parasite sous le masque de résine).

La gravure fine encore appelée "gravure sèche" ou "Plasma Etching" est un procédé de gravure utilisant un plasma RF à une pression de 1 Torr (typiquement). Le gaz (CH_4, HCl, Fréons) se décompose en éléments simples activés (excités, ionisés) chimiquement actifs, pouvant attaquer sélectivement certains matériaux (Si, SiO_2, Al...) [CANTAGREL, MARCHAL, 73, BERSIN, 76, BONDUR, 76, SOMOEKH, 76, ABE, 74, HOEFNER et al., 76, WINTERS, 79].

.../...

Comparé aux attaques chimiques, ce procédé offre de nombreux avantages :

- Utilisation de faibles quantités de corps purs (pression de travail 1000 fois plus faible).
- Utilisation d'enceintes fermées (moins de pollutions, peu de dangers).
- Pas de sous gravure.
- Grande quantité de substrats traités par opération.
- Possibilité de graver à 2 microns de résolution.

Cette technique qui se rapproche des techniques de dépôt en phase vapeur (CVD) par le côté industriel, nécessite la connaissance des phénomènes mis en jeu tant au niveau du plasma (idem pulvérisation) qu'au niveau des réactions chimiques sur le substrat.

LA PULVERISATION CATHODIQUE, MOYEN TECHNOLOGIQUE

Parmi tous les procédés d'obtention de couches minces, nous avons retenu la pulvérisation cathodique car en effet elle tient une place de première importance.

i/ elle est une méthode universelle permettant :

. l'obtention de composés nouveaux en couches minces difficiles à réaliser par d'autre méthode ou même n'existant pas à l'état massif (ex : AlN)

. l'obtention de couches minces dont le degré de pureté est supérieur à ce qu'il est possible d'obtenir à l'état massif (SiC par exemple)

. l'obtention de couches minces homogènes de grande surface (plusieurs m^2)

. l'obtention de couches minces très adhérentes

ii/ elle est le phénomène de base de l'usinage ionique, de l'analyse de surface, et, par extension, des processus de gravure fine.

.../...

LA PULVERISATION CATHODIQUE, CHAMP D'ETUDES

Les études portant sur la pulvérisation peuvent se classer en trois catégories :

i/ contrôle des mécanismes de pulvérisation

. au niveau de la cible, étude de l'éjection de particules ANDERSEN (IBM),76.

. au niveau du plasma : étude des différentes espèces présentes dans le plasma menées principalement par KAY et son équipe (IBM) au moyen de la spectroscopie de masse [COBURN et KAY, 71 a, COBURN et KAY, 71 b, COBURN et KAY, 72 a] ainsi que par SHINOKY et ITOH, 74. Ces études concernent principalement le contrôle d'une expérience, mais ne dégagent pas de principes généraux pour la pulvérisation.

. au niveau électrodynamique : MM. TURBAN et CATHERINE étudient les mécanismes d'amorçage, de recombinaisons, d'ionisation, de dissociation dans les décharges H.F. [CATHERINE, 70, TURBAN, 71].

ii/ Etude du bombardement des couches pulvérisées

Que ce soit dans la pulvérisation, l'anodisation, l'usinage ou l'implantation, des matériaux sont soumis à l'influence des particules énergétiques d'un plasma. Il s'ensuit des modifications des propriétés de ces matériaux.

Les études entreprises portent soit :

- sur les problèmes d'interface de couches [Mc CAUGHAN, KUSHNER,74, Mc CAUGHAN, MURPHY, 73].
- sur les problèmes de dégradation lors des mesures par sonde ionique [TUROS et al., 74, TSAI, MORASITO, 74].
- sur les problèmes électrodynamiques : raccordement des potentiels aux différentes électrodes [CHRISTENSEN, 75].
- résonances, instabilités : LAMONT, DELOENE, 70.
- action chimique des gaz en pulvérisation réactive : SHINOKI et ITOH, 74.

iii/ Applications à l'analyse des surfaces

Cette application qui a débouché sur un appareillage commercial, semble compétitive par rapport à d'autres méthodes comme la sonde ionique par ex., tant par ses possibilités d'analyse en profondeur plus fines que par sa capacité de détecter des faibles niveaux (1000 fois plus sensible

.../...

que la sonde ionique).

Les méthodes utilisées, faisant intervenir des ions, pour l'analyse de surface sont les suivantes :

- spectrométrie de masse des ions secondaires, analyse élémentaire d'atomes ou de fragments ; la forme, la taille des fragments donnent des informations sur les liaisons en surface.

- spectrométrie de diffusion d'ions : détecte les ions élastiquement diffusés. Sert à l'analyse des quelques premières couches atomiques.

- spectrométrie par neutralisation d'ions : détecte les électrons Auger.

- spectrométrie de rayons X mous. Contrôle de la surface film-substrat avant dépôt : KOMINIAK, UHL, 76.

- étude de structure par analyse de la répartition angulaire des atomes pulvérisés : PEARMAIN, UNVALA, 75.

- spectrométrie de masse des neutres émis par pulvérisation : OECHSNER, GERHARD, 74.

- absorption et fluorescence atomique : BORDONALI, BIANCIFIORI, 74.

- ionoluminescence atomique : PALETTO et coll., 74.

BUT DE NOTRE ETUDE

Notre but a été d'essayer de relier les paramètres des couches (nature, composition, propriétés) aux paramètres microscopiques du plasma (nature et énergie des différentes particules, réactions physico-chimiques au sein du plasma et à ses limites). Ces études relativement peu nombreuses suscitent un intérêt croissant au fur et à mesure que les dépôts font intervenir des matériaux complexes ou dont les propriétés sont mal contrôlées (silicium amorphe par exemple).

Nous voulions néanmoins nous placer dans un cas expérimental aussi concret que possible. C'est pourquoi nous avons travaillé avec un matériel très proche de (ou transposable à) celui utilisé dans l'industrie. C'est aussi la raison pour laquelle on trouvera dans le

.../...

chapitre I, avec la description du dispositif expérimental utilisé, la définition théorique et pratique de l'adaptation d'impédance qui permet de coupler un générateur à plasma.

Persuadé que le plasma ne jouait pas un rôle passif dans le transfert des atomes pulvérisés vers la cible et qu'il n'était pas qu'une "chaufferette" apportant de l'énergie, mais plutôt un milieu réagissant de manière physique ou chimique avec la cible, les particules éjectées, le substrat, nous avions pensé que la spectroscopie optique d'émission ou d'absorption était un des rares moyens pertinent de diagnostic.

Nous avons décidé d'étudier dans un premier temps le cas de la pulvérisation d'une cible de Silicium par un mélange de gaz comprenant de l'argon et de l'oxygène. C'était en effet simplifier le problème du diagnostic pour lequel nous n'avions pas d'expérience. Les gaz sont simples, l'argon est bien connu, et l'oxygène n'est que diatomique et relativement connu. Le Silicium est très utilisé dans la microélectronique. La couche fermée SiO_2 est rapidement étudiée.

Cette configuration de pulvérisation ne devait à priori conduire qu'à une étude brève et simplifiée, mais les phénomènes observés nous ont amenés à poursuivre le travail en profondeur. Il s'agit là de la plus grande partie du travail expérimental présenté dans cet ouvrage.

Nous avons tenu néanmoins à présenter les résultats obtenus dans un cas plus complexe, celui de la pulvérisation du Silicium en atmosphère d'argon et d'hydrogène qui conduit à des couches de silicium amorphe hydrogéné et celui de la pulvérisation du silicium en atmosphère d'Argon et de méthane qui conduit à des couches de carbure de silicium amorphe hydrogéné. On retrouve en effet dans ces deux dernières expériences des résultats obtenus en $Ar + O_2$.

Pour comprendre la pulvérisation, il nous est apparu nécessaire de l'étudier d'abord uniquement d'un point de vue électrique (mouvement des particules chargés dans les conditions expérimentales données, répartition des potentiels), cela fait l'objet du Chapitre II.

.../...

Le Chapitre III entreprend l'étude des processus cinétiques intervenant en pulvérisation, à savoir tout d'abord l'étude du mouvement des ions et de leur énergie lorsqu'ils viennent frapper la cible, puis l'étude des phénomènes intervenant dans la cible afin de déterminer le nombre total d'atomes éjecté par ion incident. Cela étant, connaissant la fonction de distribution angulaire et la fonction de distribution en énergie des atomes pulvérisés au moment où ils sortent de la cible, nous pouvons déterminer le comportement de ces particules dans le plasma, leur diffusion et enfin calculer leur distribution spatiale au niveau du substrat.

Le Chapitre IV comporte pour l'essentiel un résultat expérimental, l'étude de l'intensité lumineuse émise par un atome de Silicium au voisinage immédiat de la cible (les premiers mm), ainsi qu'une étude bibliographique et des interprétations résultant des discussions que nous avons pu avoir avec STEVEN DZIOBA de la BELL NORTHERN à OTTAWA.

Le Chapitre V décrit les mesures de densités et de températures électroniques ainsi qu'il montre que les plasmas de pulvérisation ne sont ni faiblement, ni fortement ionisés, mais sont ce qu'on appelle des plasmas intermédiaires. Ce qui a un certain nombre de conséquences.

Après avoir décrit au Chapitre VI les techniques de mesures utilisées en spectroscopie optique d'émission ou d'absorption, nous abordons au Chapitre VII l'étude des mélanges Ar + O_2. Nous donnons tout d'abord les résultats obtenus sur les couches (composition en particulier) ainsi que les corrélations que nous pouvons faire avec les paramètres macroscopiques de la décharge (tension, puissance). Après une étude microscopique en particulier de la densité des atomes métastables d'argon, nous étudions les mécanismes de dissociation de l'oxygène et donnons les résultats d'une expérience effectuée à MONTREAL avec MM. M. MOISAN et A. RICARD qui corrobore les interprétations que nous avions précédemment faites.

Enfin, nous étudions au Chapitre VII les mélanges Ar + CH_4 et Ar + H_2. Après l'étude des couches obtenues et la description des résultats de spectroscopie, nous étudions la production d'hydrogène atomique dans différents types de mélange et démontrons que cet hydrogène possède une énergie cinétique non négligeable, que l'on peut interpréter par ses surfaces de potentiel.

... dans la construction de cette pyramide de la science, toutes les assises, de la base au sommet, reposent sur l'observation et l'expérience. C'est un des principes de la science positive qu'aucune réalité ne peut être établie par le raisonnement. Le monde ne saurait être deviné.

Marcellin BERTHELOT

CHAPITRE I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I.1. - APPAREILLAGE

Le matériel expérimental est constitué d'une enceinte à vide dans laquelle se trouvent les électrodes de la décharge. Autour de cette enceinte, nous trouvons :

- un générateur RF et son interface avec le plasma, à savoir une adaptation d'impédance ;
- un système d'introduction de gaz et son corollaire un groupe de pompage ;
- un ensemble de mesure comprenant les mesures des paramètres d'entrée de la décharge, tension, puissance, débits de gaz, pression ; les mesures des caractéristiques électriques microscopiques (densité électronique, température électronique) ; les mesures optiques (par émission ou par absorption).

Avant de décrire les différents constituants de la décharge, nous commencerons par rappeler les principes de la production de couches minces dans un système de pulvérisation, quitte à y revenir plus tard plus en détails.

Il faut créer un plasma qui sert de source d'ions pour la pulvérisation de la cible ; les particules pulvérisées sous forme atomique viennent se déposer sur un substrat. La condition nécessaire est donc l'existence d'une chute de potentiel de l'ordre de quelques kilovolts près de la cible. Dans un bâti RF, le plasma est entretenu par couplage capacitif entre une électrode et le plasma. Cette électrode s'autopolarise négativement (zone sombre localisée près de cette électrode). Elle joue donc le rôle de cathode bien que le signal appliqué soit alternatif. Le substrat repose sur une électrode qu'on laisse au potentiel flottant ou que l'on fixe électriquement à la masse. Généralement cette électrode est géométriquement identique à la cathode et c'est elle qui supporte le substrat.

.../...

I.1.1. - Enceinte

Si l'un des objectifs initiaux de l'étude était de se placer dans un cas concret aussi proche que possible des utilisateurs de plasmas de pulvérisation, il était néanmoins nécessaire de réaliser nous-mêmes l'enceinte de la décharge afin d'avoir accès au plasma pour effectuer des diagnostics électriques et optiques.

Nous avons donc réalisé une enceinte cylindrique de 45 cm de diamètre et de 45 cm de hauteur (Fig. I.1). Cette enceinte est à double paroi permettant la circulation d'un fluide (air ou eau) chaud facilitant le dégazage lors de la mise sous vide. Elle est munie de deux paires de hublots diamétralement opposés. Une paire permet la fixation de sondes électriques et de leurs systèmes de déplacement. Une seconde paire de hublots (rectangulaires) permet la vision intégrale de l'espace inter-électrode. Cette enceinte repose sur une platine dans laquelle sont aménagés les passages nécessaires (mesures de pression, spectrométrie des gaz résiduels, arrivées des gaz, mesure de température, etc...).

I.1.2. - Electrodes

Nous avons préféré acheter les électrodes, leur réalisation étant en effet délicate. Les deux électrodes ont été fournies par MRC (Material Research Corporation). Elles sont en inox et sont constituées de : l'électrode proprement dite, d'une gaine, d'un cache en inox qui isole la partie arrière de l'électrode du plasma, d'un joint en pyrex qui assure l'étanchéité au vide et l'isolation électrique. Elle est refroidie par une circulation d'eau (Fig. I.2). La distance séparant le cache de l'électrode est parfaitement définie (9mm), ce qui assure une bonne fiabilité pour la capacité à vide (de l'ordre de 40 pF). La cible proprement dite est constituée soit de SiO_2 (99,9 %), soit de Si (Impuretés < $2\ 10^{-5}$ %) d'épaisseur 4,76 mm collée sur l'électrode. La contre-électrode (anode) est identique à la cathode, mais n'est pas recouverte de Si ou SiO_2.

La distance entre les électrodes peut varier de 0 à une dizaine de cm, la distance usuelle étant de 4 cm.

.../...

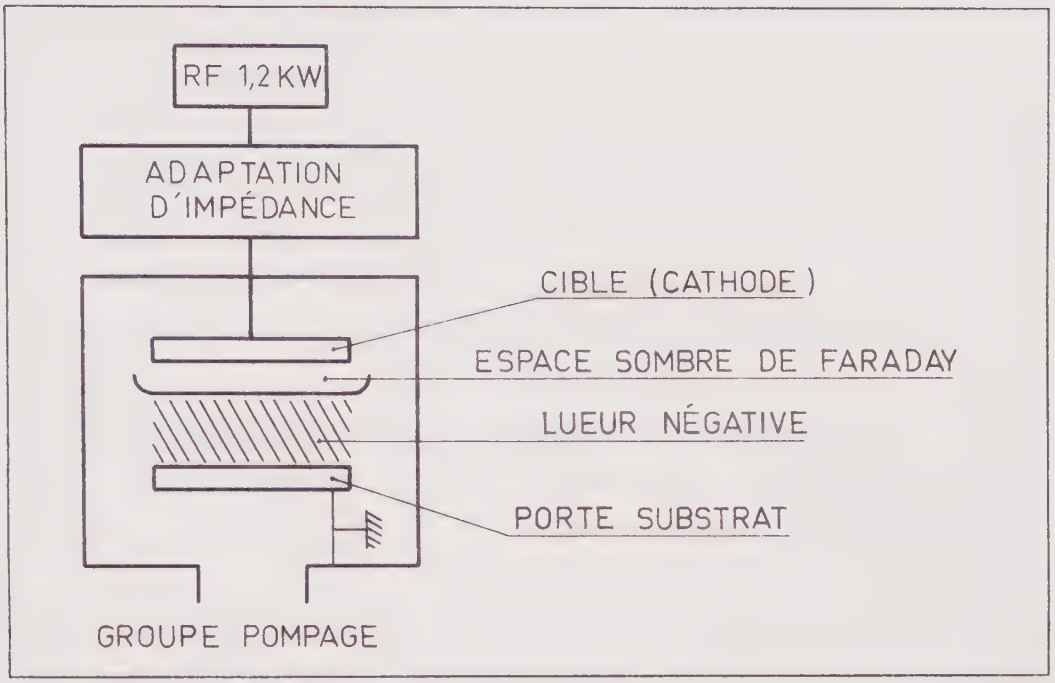


Fig. I.1 - Schéma du montage expérimental

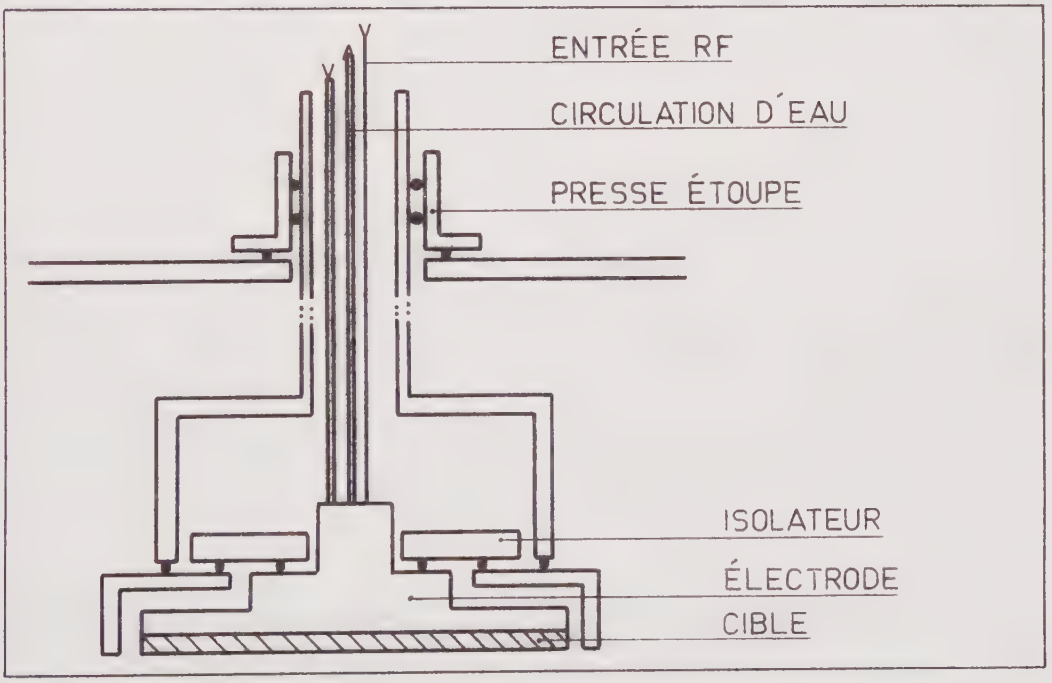


Fig. I.2 - Schéma de principe des électrodes

I.1.3. - Groupe de pompage

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire ALCATEL de 32 m^3/h. Nous avons utilisé deux pompes secondaires. Pour la majorité des expériences faites en Ar + O_2, nous avons utilisé une pompe turbo moléculaire de 500 l/sec sans vanne d'étranglement, mais comme la vitesse de pompage de ce matériel est très faible avec l'hydrogène, nous avons utilisé pour les expériences en Ar + H_2 et Ar + CH_4 une pompe à diffusion d'huile VARIAN-VHS.6 de 2500 l/sec, avec vanne d'étranglement.

Quelle que soit la configuration, la pression limite atteinte est de $1\text{-}2.10^{-6}$ Torr, la pression de travail est de l'ordre de 10^{-2} Torr, les débits de gaz étant alors d'environ 10 cm^3/mn TPN.

Les gaz proviennent de l'Air Liquide et sont de qualité N55 pour Ar et CH_4 (99,9995 %), N48 pour O_2 (99,998 %) et N60 pour H_2 (99,9999 %).

Les gaz sont régulés en débits grâce à des débitmètres massiques (ASM). Le mélange est effectué au niveau de la base de l'enceinte, à 30 cm environ du plasma. Les libres parcours moyens étant de l'ordre de 1 cm, nous estimons qu'au niveau du plasma le mélange est homogène. Le régime d'écoulement des gaz est intermédiaire entre le régime visqueux et le régime moléculaire.

I.1.4. - Générateur

Il s'agit d'un appareil, de marque MRC, pouvant délivrer une puissance allant de 0 à 1250 W à 13,56 MHz sur une charge de 50 Ω. Deux wattmètres donnent les puissances incidente et réfléchie.

Un système d'adaptation relie le générateur à la cible ; nous le décrirons plus en détail au paragraphe I.2.

La tension d'autopolarisation de la cible est mesurée aux bornes d'une capacité de 47 nF après blocage du signal RF dans une self de forte valeur (70 µH).

.../...

I.1.5. - Appareillage optique

La lumière issue du plasma est conduite grâce à un système périscopique dans la fente d'entrée d'un monochromateur de haute résolution (THR de JOBIN-YVON). En sortie du monochromateur, nous trouvons un photomultiplicateur large bande puisqu'il répond de 250 à 1000 nm (C 31034-04 de RCA). Le courant issu de ce photomultiplicateur est converti en tension (PAR 181) avant d'entrer dans une détection synchrone (hétérodyne lock-in amplifier PAR 186 A), le faisceau lumineux étant haché par un modulateur à diapason à 110 Hz (EGG 9478 A) dont la stabilité en fréquence permet d'utiliser une bande passante plus étroite qu'avec un modulateur à disque. En sortie se trouve soit une table traçante y(t), soit une table x-y.

Deux types de mesures sont ainsi réalisées :

- mesure de l'intensité lumineuse d'une raie en fonction du temps,
- mesure de la variation de l'intensité d'une raie dans l'espace inter-électrode, le déplacement x de la table traçante étant asservi au déplacement du périscope.

I.2. - ADAPTATION D'IMPEDANCE

I.2.1. - Préliminaire

Le problème est évidemment de rendre la puissance réfléchie minimale en faisant en sorte que l'impédance du plasma vue du générateur soit égale à 50 Ω. Nous avons construit un appareillage adaptateur d'impédance en nous basant sur les travaux effectués par LOGAN et al. (1968).

La longueur d'onde étant de l'ordre de 22 m, nous nous placerons, pour les calculs, dans l'hypothèse des états quasi stationnaires. Nous tiendrons compte de toutes les sources de pertes possibles, une bonne adaptation n'étant en fait réalisée que si l'énergie est dissipée dans le plasma. En d'autres termes, le générateur peut très bien être adapté alors que la puissance est perdue dans des fuites (câbles, connections...).

.../...

I.2.2. - Impédance du plasma

Il est bien connu (LOGAN et al., 1968) que la conductance G_p et la capacitance parallèle C_p du plasma par unité de surface S de la cible sont environ de :

$$C_p/S = 0.1 \text{ pF/cm}^2 \qquad \text{I.1.a}$$

$$C_p/S = 1.5\ 10^{-6} \text{ mho/cm}^2 \qquad \text{I.1.b}$$

pour une pression d'environ 10^{-2} Torr, cela reste approximativement vrai pour des pressions allant jusqu'à 10^{-1} Torr. Pour des pressions plus élevées, on se reportera à NORSTRÖM, 79.

En fait, il faut ajouter aux valeurs ci-dessus la capacité à vide de l'électrode et les capacités parasites qui, comme nous avons pu le mesurer à l'aide d'un analyseur de réseau, sont égales à 40 pF. C'est pourquoi nous considèrerons pour la suite les valeurs suivantes de C_p qui semblent borner l'ensemble des valeurs de C_p données dans la littérature à savoir pour notre cible de 127 cm^2 :

$$C_{p1} = 50 \text{ pF} \qquad C_{p2} = 150 \text{ pF}$$

Z_p est alors donné par :

$$Z_{p1} = 10{,}39 - J\ 234{,}3\ \Omega \qquad \text{I.2.a}$$

$$Z_{p2} = 1{,}16 - J\ 78{,}2\ \Omega \qquad \text{I.2.b}$$

Comme les contraintes géométriques ne permettent pas de localiser l'adaptateur au niveau de la cible (conditions optimales), nous devons tenir compte de l'impédance du système de connection adaptation-cible pour l'impédance du plasma vu de l'adaptateur (figure I.3).

Le système de connection pouvant être un câble 50 Ω de 1 m avec une âme de 2,7 mm, nous devons tenir compte de sa self L_s et de sa résistance R_s, la capacité C_s étant par contre négligeable. L'impédance du plasma vue de l'adaptateur et que appellerons encore Z_p s'écrit donc :

$$Z_p = R_s + j\omega L_s + \frac{1}{G_p} \cdot \frac{1 - j\omega C_p/G_p}{1 + (C_p\omega/G_p)^2}$$

.../...

Comme :

$$(C_p \omega / G_p)^2 \approx 33 \gg 1$$

Cette expression se simplifie pour donner dans un schéma électrique équivalent série :

$$Z_p = R_s + \frac{1}{G_p (C_p \omega / G_p)^2} + j \left(L_s \omega - \frac{1}{C_p \omega} \right) \qquad \text{I.3}$$

Application numérique : Pour ce câble de 1 m, nous avons :

$$L_s = 0.2\ \mu H \quad , \quad Q_s = 4.10^4$$

D'où :

$$Z_{p1} = 10.33 - J\ 217.7\ \Omega \qquad \text{I.4.a}$$

$$Z_{p2} = 1.15 - 61,25\ \Omega \qquad \text{I.4.b}$$

ce qui montre que les pertes d'énergie dans le câble sont négligeables, ce que nous avons d'ailleurs pu mesurer expérimentalement.

I.2.3. - Adaptation d'impédance - Généralités

Le système le plus couramment utilisé pour adapter est le suivant (LOGAN et al., 68, LAMONT et al., 73, CHRISTENSEN et JENSEN, 72, COLLOBERT, CHOUAN, 75, NORSTRÖM, 79, adaptateur M.R.C.)(Fig. I.4).

Dans ce schéma équivalent, Z_1 peut être considéré comme imaginaire pur ($Z_1 = J\ S_1$), $Z_2 = R_2 + J\ S_2$ regroupant alors toutes les résistances parasites du système. Le problème consiste donc à trouver S_1 et S_2.

L'adaptation est réalisée quand :

$$\frac{1}{R_0} + \frac{1}{Z_1} = \frac{1}{Z_2 + Z_p} \qquad \text{I.5}$$

soit encore en séparant partie réelle et imaginaire :

$$\frac{R_0 S_1^2}{R_0^2 + S_1^2} = R_2 + R_p = R'_p \qquad \text{I.6.a}$$

$$\frac{R_0^2 S_1}{R_0^2 + S_1^2} = S_2 + S_p \qquad \text{I.6.b}$$

.../...

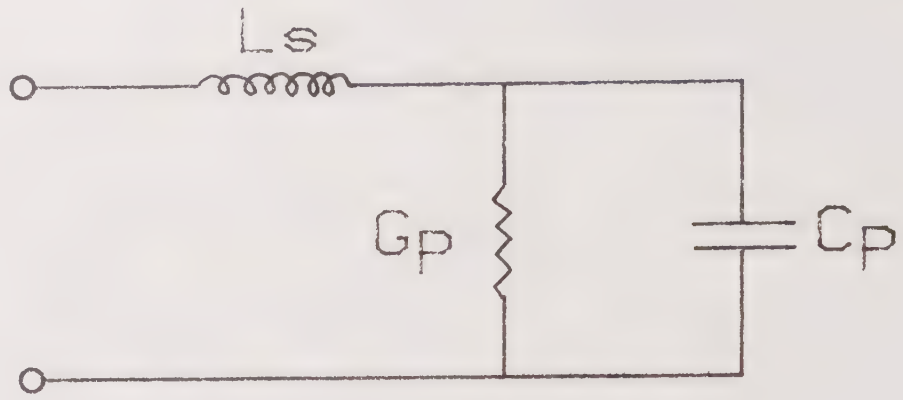


Fig. I.3 - Impédance du plasma vue de l'adaptation

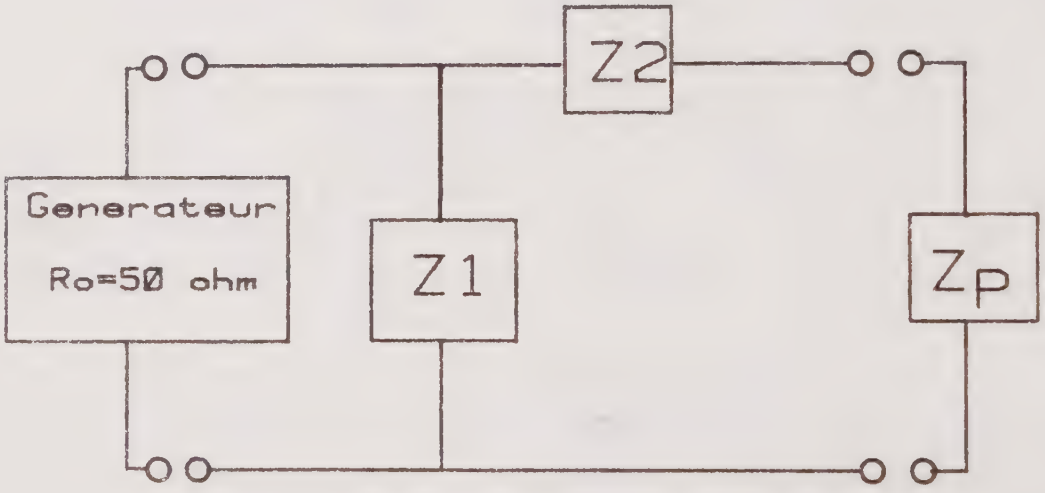


Fig. I.4 - Circuit électrique, principe de l'adaptation

Remarque : La résistance parasite R_2 a donc pour conséquence d'augmenter la résistance globale R'_p et de diminuer le rendement.

La résolution du système (6) conduit à :

$$S_1 = \pm \frac{R_o}{(R_o/R'_p - 1)^{1/2}} \qquad \text{I.7.a}$$

$$S_2 = \mp R'_p (R_o/R'_p - 1)^{1/2} - S_p \qquad \text{I.7.b}$$

Ces solutions n'ont de sens que si $R_o > R'_p$ (ce qui est le cas dans les deux applications considérées ici (expression I.4). Elles donnent deux couples de valeurs possibles pour l'adaptation, soit, physiquement une capacité (signe -) ou une self (signe +) pour S_1.

I.2.4. - Définition pratique d'un système d'adaptation

Pour préciser les valeurs à donner à un système d'adaptation, nous allons nous replacer dans les deux cas limites précédents et négliger la résistance parasite R_2 (qui ne sera connue qu'après définition des éléments de l'adaptation). De plus, nous choisirons le cas où S_1 est une capacité (signe -).

1er cas : $S_1 = -25.5$ $\quad C_1 = 460$ pF $\quad S_2 = 237.9$

2ème cas : $S_1 = -7.67$ $\quad C_1 = 1530$ pF $\quad S_2 = 68.8$

S_2 doit donc être selfique. Pour le réaliser, nous utiliserons une inductance fixe en série avec une capacité. Ce choix est dicté par la plus grande sensibilité des capacités variables. Comme S_2 s'écrit alors :

$$S_2 = L_2 \omega - \frac{1}{C_2 \omega} \qquad \text{I.8}$$

il faut évidemment que :

$$L_2 \omega \geq S_2 \qquad \text{I.9}$$

soit :

$$L_2 \geq 2.8\ \mu H$$

.../...

Si, à priori, n'importe quel couple vérifiant les relations I.8 et I.9 peut convenir pour Z_2, en pratique nous serons guidés par des problèmes d'encombrement et des problèmes de surtension. Il faut, en effet, minimiser la puissance dissipée dans la self et donc se placer le plus loin possible de la résonance. De plus, il faut tenir compte de la sensibilité du système.

a) Problème de l'encombrement

Le calcul d'une self s'effectue à l'aide d'une formule classique de radio-électricité (WHEELER) :

$$L(\mu H) = 0{,}0985 \frac{n^2 d^2}{4{,}5\, d + 10\, \ell} \qquad \text{I.10}$$

où d et ℓ représentent le diamètre (intérieur) des spires et ℓ la longueur de la self exprimés en cm ; n est le nombre de spires. Ainsi une self de 4 µH et réalisée à l'aide d'un tube de cuivre, n = 13 ; ℓ = 13 ; d = 6.

b) Problème de la puissance dissipée dans la self

Une telle self ayant une longueur de l'ordre de 2,5 m, il est important de considérer les pertes associées. La profondeur de l'effet de peau est de :

$$\delta = (\pi \mu \gamma f)^{-1/2}$$

avec γ = conductibilité = $0.6\ 10^{8}\ (\Omega m)^{-1}$, $\mu = 4\pi\ 10^{-7}$ c'est-à-dire pour nos conditions expérimentales (f = 13.56 MHz).

$$\delta = 18\ \mu m$$

La résistance de cette self est donc :

$$R = \frac{1}{\gamma} \frac{\ell}{s} = 6{,}5 \cdot 10^{-2}\ \Omega$$

Cette résistance est donc négligeable devant celle du plasma et ne modifie pas les valeurs à donner à l'adaptation. Ce n'est pas pour autant qu'elle est négligeable pour la puissance dissipée, une surtension pouvant exister. En effet, si nous prenons :

- L_2 = 4 µH

1er cas : C_2 = 114 pF et $L_2 C_2 \omega^2 = 3{,}3$

2ème cas : C_2 = 43 pF et $L_2 C_2 \omega^2 = 1{,}3$

.../...

- L_2 = 3 µH

1er cas : C_2 = 665 pF et $L_2C_2\omega^2$ = 14,5

2ème cas : C_2 = 63 pF et $L_2C_2\omega^2$ = 1,4

Ceci implique le choix d'une valeur de L_2 aussi petite que possible.

c) Sensibilité du système d'adaptation

Si en théorie les considérations précédentes sont suffisantes pour définir un système d'adaptation, en pratique il n'en est pas de même. En effet, nous avons tracé sur les figures I.5 a, b, c, d, [COLLOBERT, CHOUAN, 75] la variation de l'impédance d'entrée de l'adaptateur, Re(Z) et Im(Z), en fonction de C_2 pour différentes valeurs de C_1 et pour les deux cas de plasmas considérés (Z étant l'impédance vue par le générateur lorsque l'adaptation est connectée à la cible).

La figure 5.a (self de 4 µH, 1er cas) montre que l'adaptation (impédance égale à 50 Ω) se trouve réalisée avec une pente très grande pour Re(Z) ; une très faible variation de C_2 "désaccorde" le système. Ceci est encore plus prononcé sur la figure 5.b (self de 4 µH, 2ème cas). En revanche, la figure 5.c (self de 3 µH, 1er cas) montre que l'adaptation est réalisée avec une pente très faible pour Re(Z). Ceci est encore vrai pour le dernier cas représenté figure 5.d (self de 3 µH, 2ème cas).

Nous arrivons à une conclusion identique à celle du paragraphe b), à savoir qu'il est nécessaire d'avoir la plus petite self possible pour un règlage précis de l'adaptation.

Toutes ces considérations nous ont amenés à choisir les éléments suivants (figure I.6) :

- deux capacités à vide Jennings de 2000 pF et 500 pF supportant des tensions de 5000 V.
- différentes selfs que nous avons bobinées nous-mêmes et de l'ordre de 2 µH.

.../...

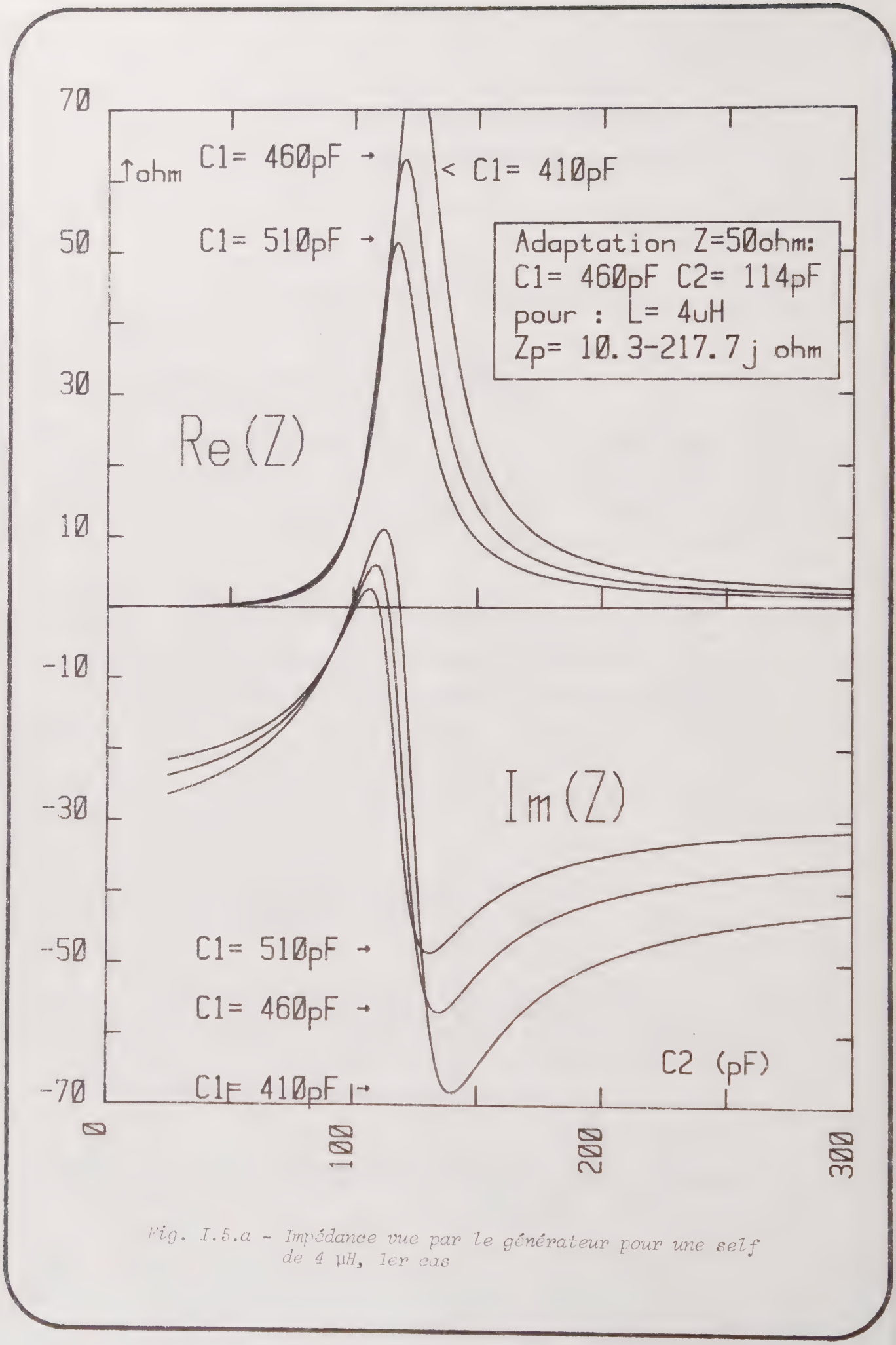


Fig. I.5.a - Impédance vue par le générateur pour une self de 4 µH, 1er cas

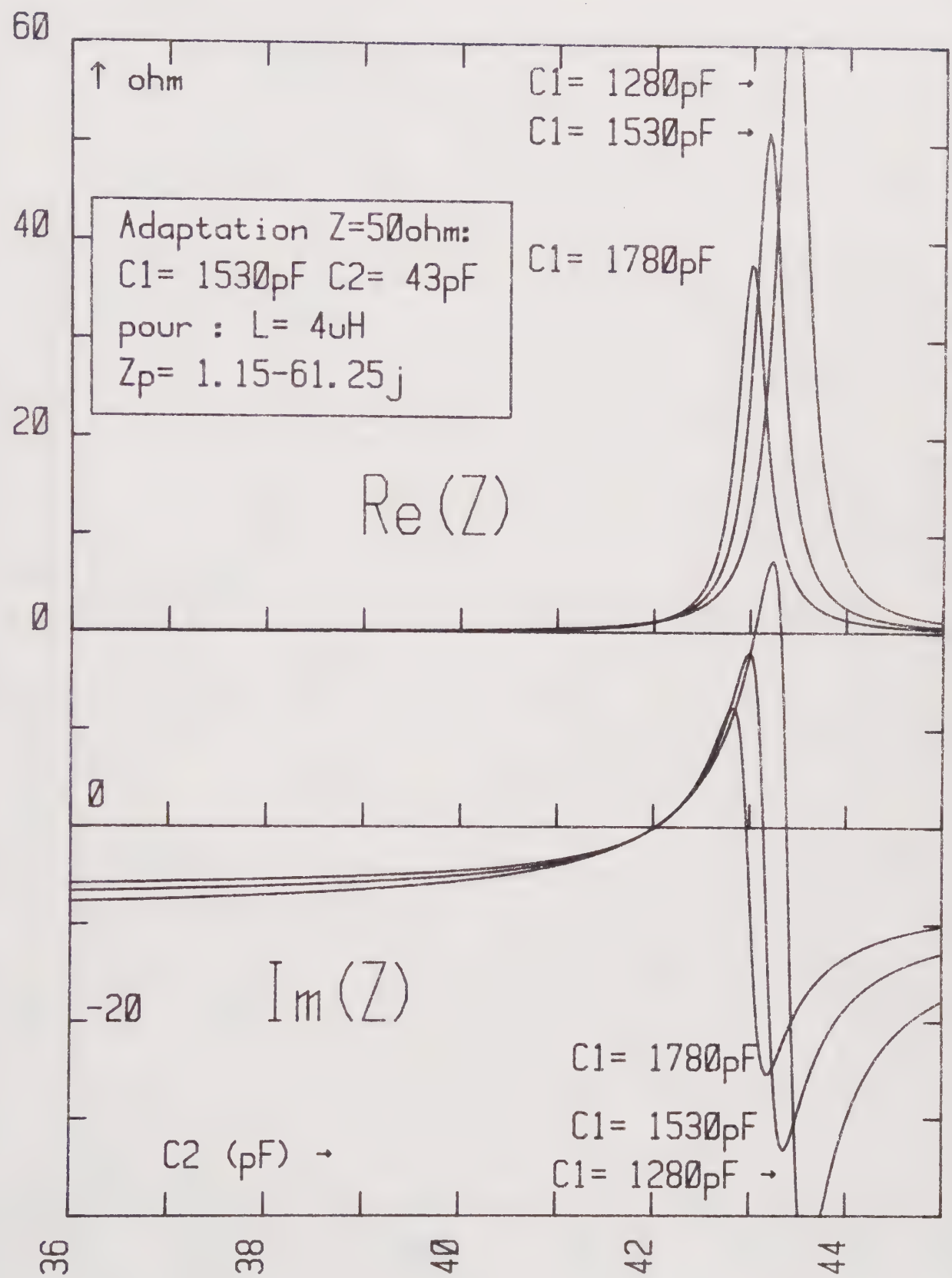


Fig. I.5.b - Impédance vue par le générateur pour une self de 4 µH, 2ème cas

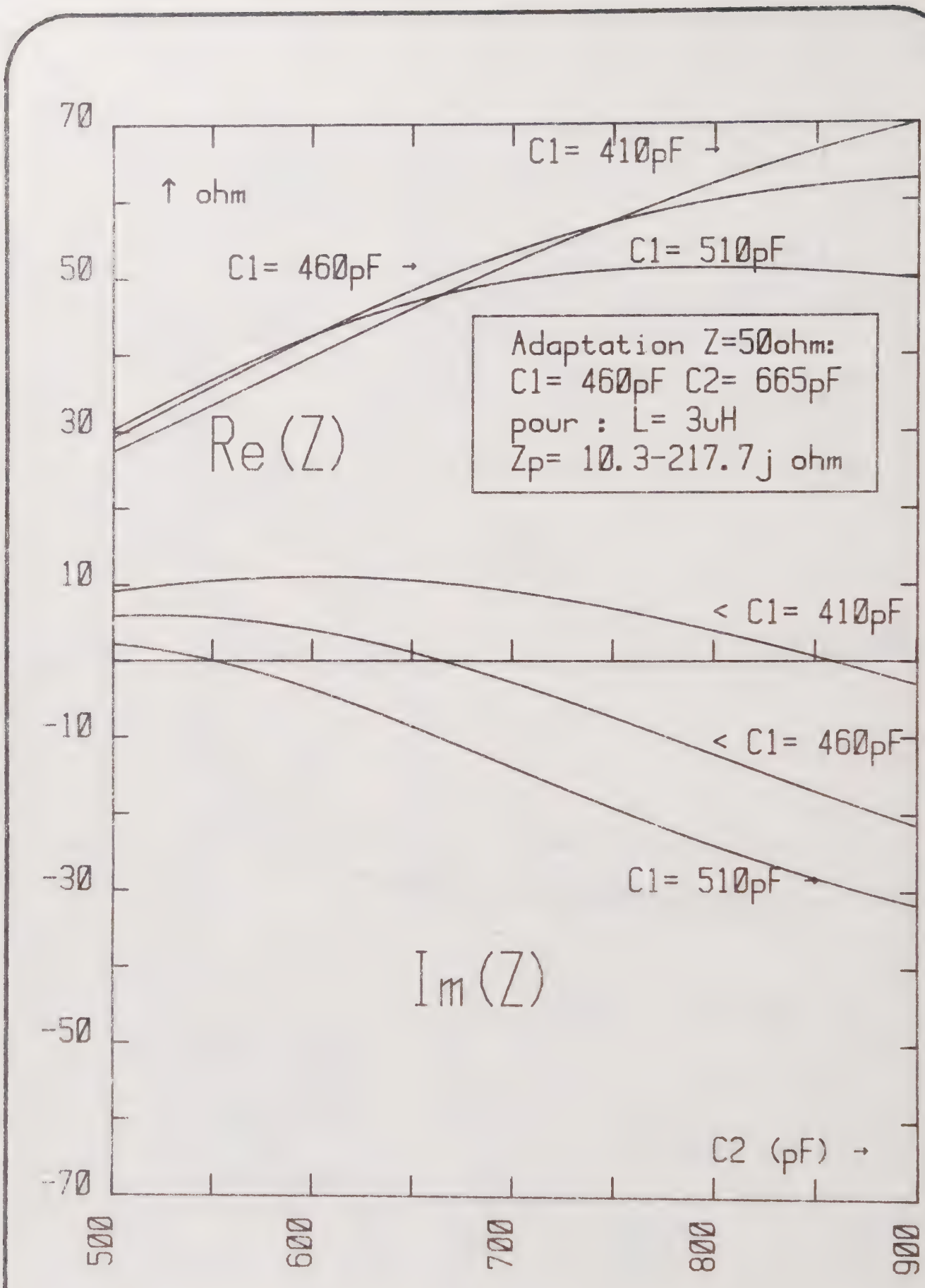


Fig. I.5.c - Impédance vue par le générateur pour une self de 3 µH, 1er cas

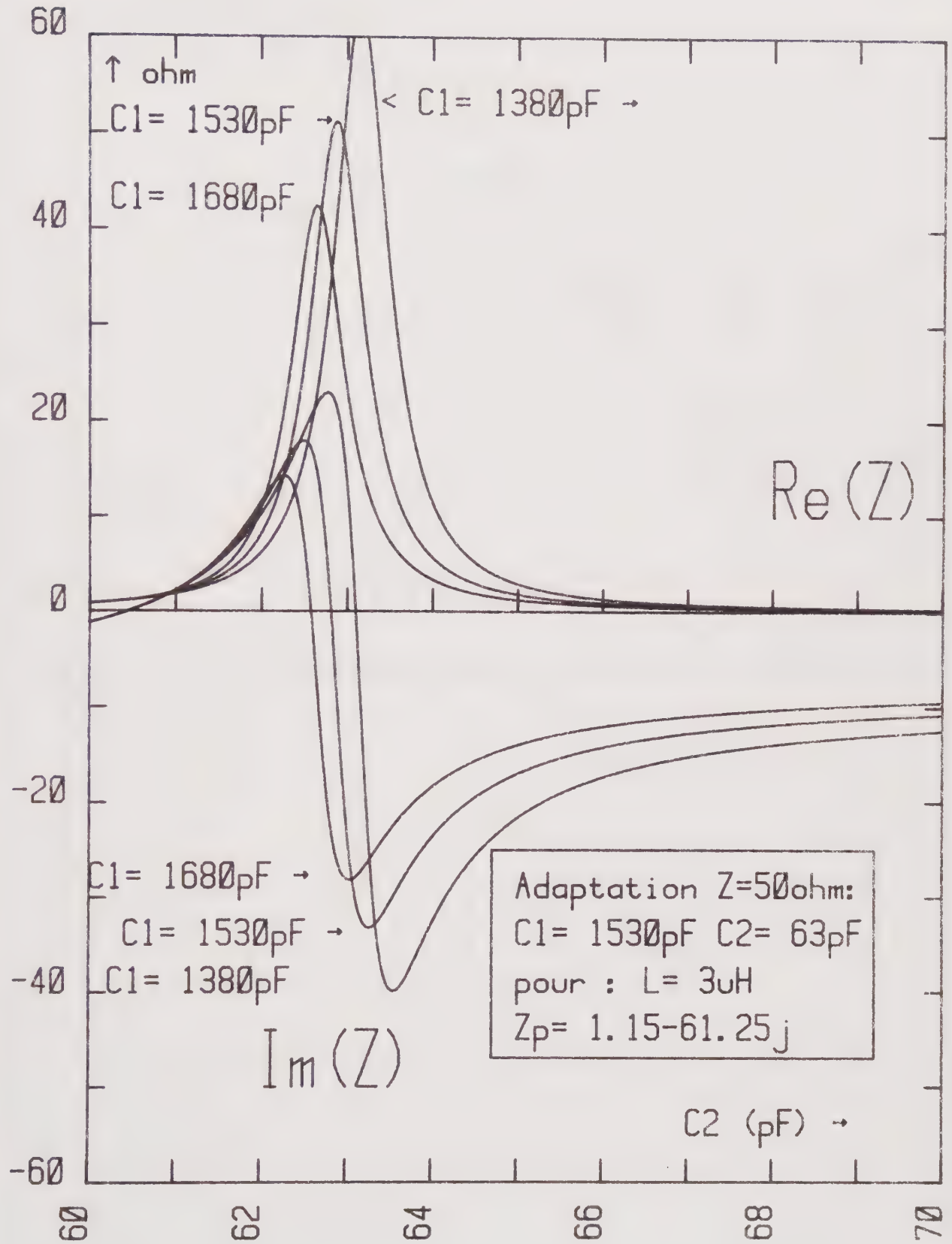


Fig. I.5.d - Impédance vue par le générateur pour une self de 3 µH, 2ème cas

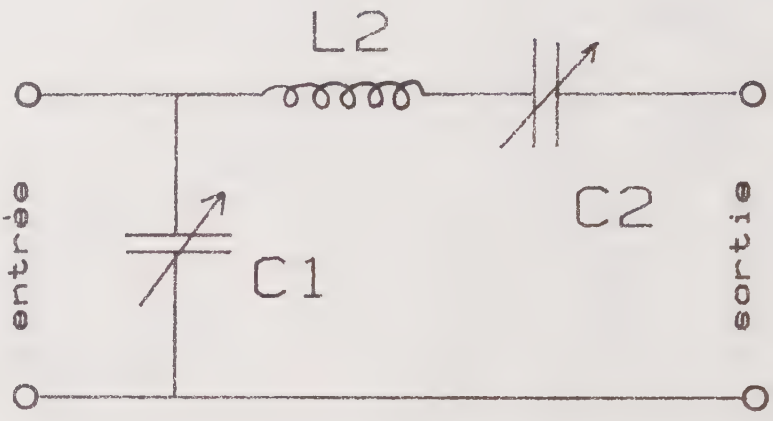


Fig. I.6 - Constitution de l'adaptation d'impédance

I.2.5. - Conclusions

Le système d'adaptation nous a paru correct puisque pour un plasma d'argon et une distance inter-électrode de 4 cm, nous obtenons :

- 30 W de puissance réfléchie pour 1250 W de puissance incidente,
- une tension d'autopolarisation de la cible de 2500 V pour 500 W de puissance incidente, c'est-à-dire pour 4 W/cm^2.

Pour obtenir de tels résultats, nous avons dû réaliser de très bonnes isolations à tous les niveaux en particulier l'isolation aux surtensions qui apparaissent en particulier aux bornes de Z_2.

Il faut noter que les valeurs de Z_p théoriques considérées sont tout à fait correctes, les valeurs choisies pour l'adaptation après l'étude théorique ayant permis l'adaptation.

Il reste certainement des améliorations à y apporter. En effet, la décharge n'est pas un milieu linéaire (BUTLER et KINO, 1963). Ce milieu engendre donc les harmoniques du signal RF appliqué. Le système est évidemment désadapté pour ces harmoniques. On pourrait s'y affranchir en utilisant, par exemple, un circuit bouchon (POMPEI, 1975).

Nous ne croyons pas qu'il existe des hommes suffisamment intelligents ou suffisamment sages pour pouvoir se passer de l'examen ou de la critique. Nous savons que le seul moyen d'éviter une erreur, c'est de la découvrir, et le seul moyen de la découvrir c'est d'être libre de la rechercher.

J. Robert OPPENHEIMER

CHAPITRE II - LA PULVERISATION VUE DU POINT DE VUE ELECTRIQUE

Nous allons voir comment fonctionne une décharge en courant alternatif. Nous l'étudierons d'un point de vue strictement électrique et nous ne nous occuperons pas des mécanismes réactionnels internes au plasma.

Nous examinerons d'abord le problème du mouvement d'un électron dans un champ électrique alternatif dans le cas où la fréquence de collision électron neutre est inférieure à la fréquence d'excitation et dans le cas où les parois jouent un rôle.

Nous donnerons ensuite les ordres de grandeur de certains paramètres : énergie dépensée sur le substrat, sur la cible, énergie des ions.

II.1. - MOUVEMENT DES ELECTRONS : EFFET MULTIPACTOR

Nous verrons au chapitre V.2. que la fréquence de collision électron-neutre ν_1 est très inférieure à la fréquence d'excitation ω. Dans ce cas, il n'y a pas (ou très peu) de créations d'électrons par collision. Les pertes ainsi que les créations de charges doivent se faire au niveau des électrodes. Dans les conditions optimales, les mouvement des électrons doit être en phase avec le champ et l'énergie de ceux-ci doit être suffisante pour provoquer de l'émission électronique secondaire de façon qu'un électron incident crée en moyenne un électron secondaire. Le champ d'amorçage ne dépend que des électrodes et de la géométrie et est indépendant de la nature et de la pression du gaz. C'est ce que l'on appelle l'effet "multipactor" (BADAREU(p. 96)).

Supposons que les électrons partent d'une électrode à $t = 0$ avec une vitesse initiale $v = v_o$ et avec une différence de phase ϕ par

.../...

rapport au champ. Nous avons à résoudre :

$$m \frac{d^2V}{dt^2} = e.E_o . \sin(\omega t + \phi)$$

on posera qu'à t = 0, v = 0 et x = 0.

Nous avons alors :

$$v = - \frac{eE_o}{m\omega} . \cos(\omega t + \phi) + v_o + \frac{eE_o}{m\omega} . \cos\phi \qquad \text{II.1}$$

$$x = - \frac{eE_o}{m\omega^2} . \sin(\omega t + \phi) + \left(v_o + \frac{eE_o}{m\omega} . \cos\phi\right) + \frac{eE_o}{m\omega^2} . \sin\phi \qquad \text{II.2}$$

On pose que les électrons arrivent sur l'électrode opposée après 1/2 période (à $t = \pi/\omega$), ils ont alors la vitesse v_c telle que :

$$v_c = v_o + \frac{2eE_o}{m\omega} . \cos\phi \qquad \text{II.3}$$

En posant qu'à $t = \pi/\omega$, ils ont parcouru la distance interélectrod d, nous obtenons :

$$d = \frac{\pi v_o}{\omega} + \frac{eE_o}{m\omega^2} . (\pi \cos\phi + 2 \sin\phi) \qquad \text{II.4}$$

En combinant II.3 et II.4 et en posant qu'il existe un rapport constant entre la vitesse de départ v_o et la vitesse d'arrivée v_c ($v_c/v_o = k$) nous trouvons l'intensité du champ d'amorçage :

$$E_o = \frac{\omega^2 d}{\frac{e}{m} \left(\frac{k+1}{k-1} . \pi . \cos\phi + 2 \sin\phi \right)} \qquad \text{II.5}$$

ce champ est minimum pour

$$\phi = \text{arc tg} \left(\frac{2}{\pi} . \frac{k-1}{k+1} \right) \qquad \text{II.6}$$

Nous avons représenté sur la fig. II.1 les résultats expérimentaux et théoriques concernant une décharge dans l'hydrogène (d'après Badareu).

Cette figure montre la variation de E_o en fonction de la fréquence. Les courbes théoriques (à droite)correspondent à l'équation II.5 calculée pour différentes valeurs de Ø. Ce sont des droites de pente 2 dans un repère log E_o-log f. Remarquons que si la fréquence augmente, le champ augmente aussi pour que le temps de transit diminue dans la même

.../...

proportion (éq. II.4). La courbe BC correspond pour les Ø utilisés précédemment aux valeurs de f calculées à partir de II.5 en posant $u = \frac{1}{2} m v_c^2$ = cte ; u étant l'énergie des électrons sur l'électrode d'arrivée. Soit donc :

$$f = \frac{k-1}{\pi . k . d . \cos\phi} \cdot \left(\frac{u}{e m}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{k+1}{k-1} . \pi . \cos\phi + 2 . \sin\phi\right) \qquad \text{II.7}$$

Nous avons tracé sur la figure II.2 les variations du champ électrique et de la vitesse pour 3 phases Ø différentes $\phi = \frac{\pi}{6}, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{3}$ et en posant $v_o = 0$.

II.2. - CAS DE LA PULVERISATION HAUTE FREQUENCE

II.2.1. - Explication du phénomène de pulvérisation

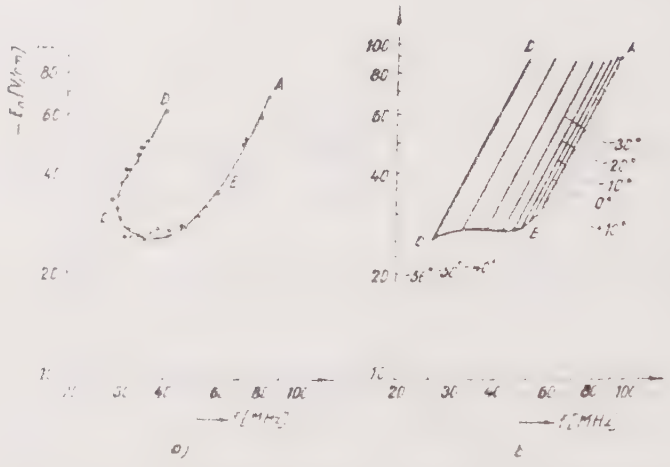
Nous allons étudier le cas où une des électrodes de la décharge est isolante électriquement. La description qualitative du phénomène a été faite pour la première fois par ANDERSON et al. (1962).

Lorsque le potentiel de l'électrode est négatif par rapport au potentiel plasma, le champ électrique produit une gaine ionique en repoussant les électrons. L'électrode se charge donc positivement. Lorsque le potentiel devient positif par rapport au potentiel plasma, le champ électrique attire les électrons. L'électrode se charge alors négativement. Du fait de la plus grande mobilité des électrons (masse plus petite que celle des ions), la charge (négative) accumulée sur l'électrode pendant le temps où celle-ci est positive par rapport au plasma est plus grande que la charge (positive) accumulée pendant l'autre alternance de la période.

Puisque l'électrode est isolante, les charges ne peuvent s'écouler. Au cours des périodes suivantes, l'électrode se charge de plus en plus négativement augmentant l'attraction d'ions et diminuant l'attraction d'électrons jusqu'à ce que le courant net soit nul. Le potentiel de l'électrode résulte alors de la superposition de deux potentiels (fig. II.3) :

- un potentiel alternatif $V = V_o \sin \omega t$
- un potentiel continu $V = V'_o$ que nous appellerons tension d'autopolarisation car c'est la tension à laquelle l'électrode se porte d'elle-même.

.../...



Mesures expérimentales du champ d'amorçage dans l'hydrogène à une pression inférieure à 10^{-3} mmHg. b. Résultats des calculs pour d = 3 cm, l = 3, ε = 60 eV. Les courbes en trait plus épais délimitent la région théorique d'amorçage

Fig. II.1 - Champ d'amorçage dans l'hydrogène (tiré de BADAREU)

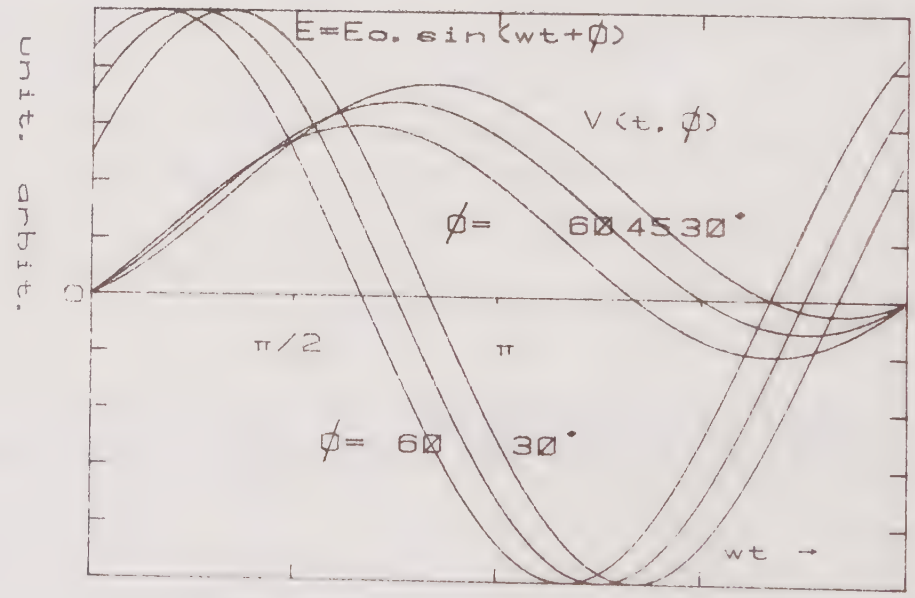


Fig. II.2 - Calcul de E(t) et de v(t)

Le potentiel de l'électrode n'est positif que pendant la fraction d'alternance nécessaire pour que la charge globale de l'électrode soit nulle. Du fait de la très grande mobilité des électrons, ce temps est suffisamment court pour que la valeur du potentiel continu soit voisine de l'amplitude du signal alternatif $V'_o/V_o \tilde{\simeq} 1$.

Une façon de procéder pour déterminer le rapport V'_o/V_o ainsi que le temps Δt pendant lequel l'électrode est positive par rapport au plasma consiste à dire que le rapport de la surface de l'alternance anodique à la surface de l'alternance cathodique est de l'ordre de grandeur des masses mises en jeu : m/M. Soit donc (fig. II.3) :

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} (V_o \sin \omega t - V'_o)\, dt}{\int_{t_3}^{t_3} (V_o \sin \omega t - V'_o)\, dt} = \frac{m}{M} \qquad \text{II.8}$$

avec $\Delta t = t_2 - t_1$, T la période on trouve :

$$\frac{\Delta t}{T} = \frac{1}{1 + \frac{M}{m}} \qquad \text{II.9}$$

A l'instant $t = \frac{T}{4} - \frac{\Delta t}{2}$, on a $V_o \sin \omega t = V'_o$, on trouve :

$$\frac{V'_o}{V_c} = \cos\left(\pi \frac{\Delta t}{T}\right)$$

Pour l'Argon, nous trouvons :

$$\frac{\Delta t}{T} = 14 \cdot 10^{-6} \qquad \frac{V'_o}{V_c} = 0,999956$$

On remarque que la valeur de V'_o est quasiment égale à l'amplitude de la tension H.F.

Une autre façon d'expliquer l'autopolarisation de l'électrode isolante a été donnée par BUTLER et KINO (1963).

Quand un potentiel V(t) est appliqué à une électrode, celle-ci recueille du courant. La quantité de courant récoltée dépend du potentiel V. C'est la courbe i-V caractéristique du plasma. Quand V(t) est positif, l'électrode recueille un courant plus grand en valeur absolue que lorsque V est négatif (Fig. II.4.a). Puisque l'électrode est isolante, aucun courant net ne peut circuler, en conséquence l'électrode se porte à un potentiel négatif de façon que le courant net soit nul (Fig. II.4.b).

.../...

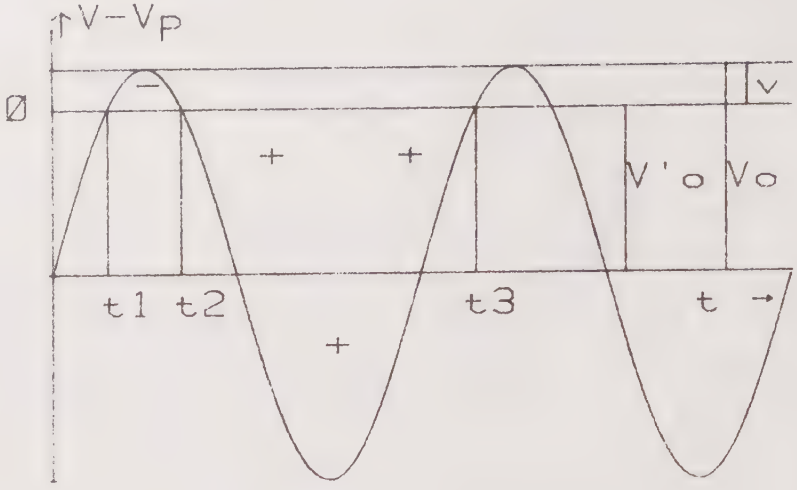


Fig. II.3 - Variation du potentiel de la cible

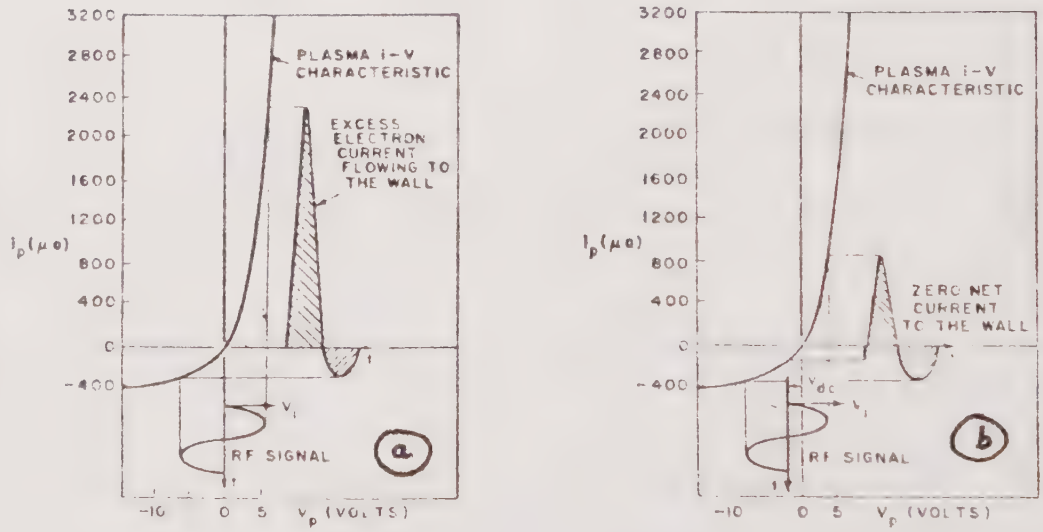


Fig. II.4 - Formation de la gaine ionique (tiré de BUTLER et KINO, 63)

Cette explication ne fait que décrire dans un autre langage le phénomène physique expliqué précédemment.

Nous avons vu que l'électrode cible se polarisait négativement par rapport au plasma, mais il en est de même pour la contre-électrode. En effet, celle-ci est connectée à la masse électrique à travers une résistance, faible sans doute, mais non nulle, sur laquelle se trouve en parallèle une capacité de forte valeur. Le phénomène précédemment décrit s'applique de nouveau et nous retrouvons une chute de potentiel égale au potentiel plasma (par définition) aux bornes de la gaine attachée à cette électrode (Fig. II.5).

La différence de grandeur existant entre V_p et V_o est liée à la dissymétrie existant entre la surface des électrodes collectant le courant. En effet, la cible (cathode) a une surface parfaitement définie du fait de son branchement au générateur RF, mais cela n'est pas vrai pour la contre-électrode (anode) qui est portée au potentiel de la masse. En effet, toute l'enceinte métallique est aussi portée au potentiel de la masse et joue le rôle d'anode. KOENIG et MAISSEL (1970) ont montré que l'on a alors pour les pressions de travail usuelles :

$$\frac{V_p}{V_o} = \left(\frac{\text{Surface cible}}{\text{Surface anode}}\right)^4 \qquad \text{II.10}$$

Dans notre cas, nous ne pouvons appliquer littéralement cette relation car les parois de l'enceinte sont suffisamment éloignées du plasma pour que leur rôle soit atténué.

La pulvérisation se comprend alors aisément. Le potentiel continu, positif par rapport au plasma attire les ions qui viennent frapper l'électrode avec une énergie de l'ordre de V_o. Ces ions énergétiques pulvérisent la cible de la même façon que dans un système de pulvérisation continu.

II.2.2. - Dimension de la gaine

Nous avons vu que le potentiel de l'électrode isolante, que nous appellerons dorénavant cible, n'est positif par rapport au plasma que pendant un temps très court (quelques 10^{-5} de la période HF). Pendant

.../...

le reste du temps, le potentiel est tel qu'il repousse les électrons. Il se forme alors une gaine d'ions que nous allons déterminer.

Remarquons tout d'abord que si la chute de tension H.F. a lieu uniquement dans la gaine, alors l'amplitude d'oscillation d'une particule chargée dans ce potentiel est donnée à partir de II.2 :

$$A_i = \frac{eE_0}{m\omega^2} = \frac{eV_0}{m\omega^2 d} \qquad \text{II.11}$$

L'énergie maximale gagnée par la particule est calculée à partir de (II.1) :

$$E_{max} = \frac{1}{2} m v_{max}^2 = \frac{1}{2m} \cdot \left(\frac{eV_0}{\omega d}\right)^2 \qquad \text{II.12}$$

Nous définirons des conditions standard de pulvérisation :

f = 13,56 MHz

P_G = 500 W (puissance lue sur le générateur)

V_o = 2000 V (tension d'autopolarisation)

d = 2,6 10^{-2} m (dimension de la gaine sur la cible)

M = 40 * masse du proton pour l'Argon

Nous trouvons alors :

A_i = 2,5 10^{-5} m $\qquad\qquad$ E^i_{max} = 1 eV

Nous voyons que l'ion ne voit quasiment pas de champ électrique alternatif. En première approximation, son mouvement ne dépend que du champ continu.

L'amplitude d'oscillation d'un électron sera M/m = 8 10^4 fois plus grande, soit $A_e \tilde{\sim}$ 2 m, ce qui est beaucoup plus grand que les dimensions de l'enceinte, c'est pourquoi il n'est pas significatif de calculer son énergie maximale.

Nous postulerons que la chute de tension se fait uniquement dans la gaine (Fig. II.6).

Soit un ion partant de x = 0, avec v = 0. Au potentiel V, il aura la vitesse v :

$$v = \left(\frac{2eV}{M}\right)^{1/2} \qquad \text{II.13}$$

.../...

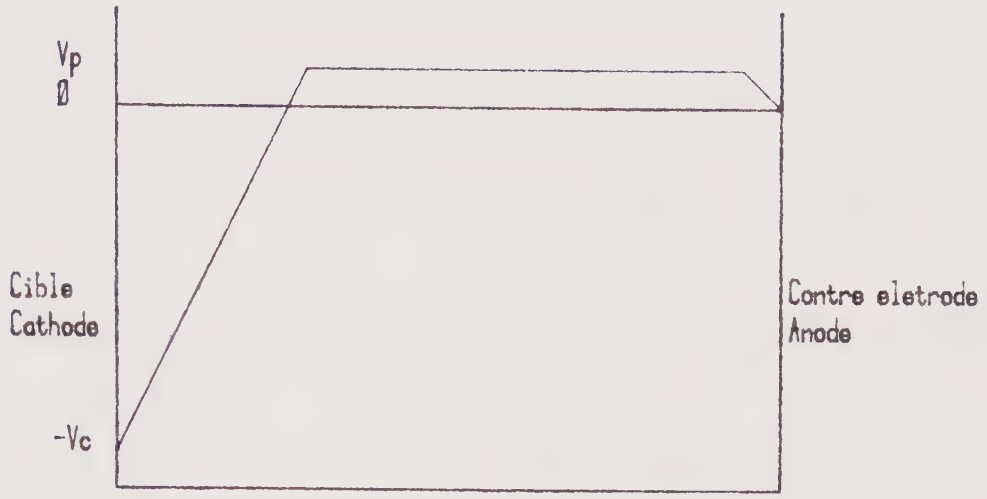


Fig. II.5 - Répartition des potentiels continus

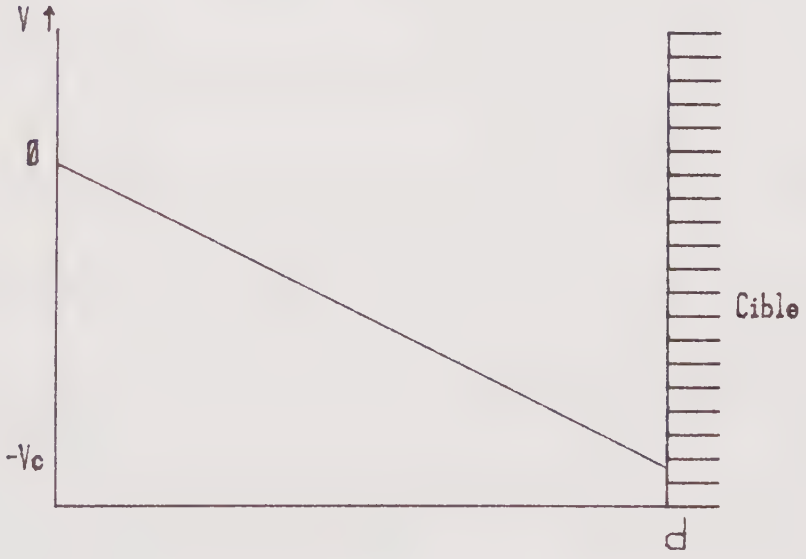


Fig. II.6 - Répartition du potentiel dans la gaine

Si la densité de courant est J ; en x la densité de particule sera n(x) telle que J = nev, ce qui donne :

$$n(x) = \frac{J}{q_i} \cdot \left(\frac{2eV}{M} \right)^{-1/2} \qquad \text{II.14}$$

L'équation de Poisson monodimensionnelle $\Delta V = - \frac{\rho}{\varepsilon_o}$ devient :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{n_i q_i}{\varepsilon_0} = \frac{J}{\varepsilon_0} \cdot \left(\frac{2eV}{M} \right)^{-1/2} \qquad \text{II.15}$$

Multiplions les deux membres de cette équation par $\frac{dV}{dx}$ et intégrons, il vient :

$$\frac{dV}{dx} = \left\{ \frac{J}{\varepsilon_0} \cdot \left(\frac{2e}{M} \right)^{-1/2} 4 V^{\frac{1}{2}} + C \right\}^{1/2} \qquad \text{II.16}$$

en x = O, V = O et on pose $\frac{dV}{dx}$ = O par continuité, ce qui entraîne C = O.

En intégrant II.16, il vient aisément :

$$\frac{16}{9} \cdot V(d)^{3/2} = \frac{4J}{\varepsilon_0} \cdot \left(\frac{M}{2e} \right)^{1/2} d^2$$

Soit : $$J = \frac{4\varepsilon_0}{9} \cdot \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \cdot \frac{V(d)^{3/2}}{d^2} \qquad \text{II.17}$$

C'est la loi classique de Child Langmuir qui tous calculs faits peut s'écrire pour l'Argon :

$$J_i = 8{,}6 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{V^{3/2}}{d^2} \qquad \text{MKSA} \qquad \text{II.18}$$

Dans les conditions standard de pulvérisation, nous trouvons :

$$J_i = 1{,}14 \ A/m^2$$

Si S est la surface de la cible (127 cm^2 pour une cible de 5 pouces), la puissance dépensée par le générateur pour pulvériser la cible est alors :

$$P_i = J_i \cdot S \cdot V_0 = 29 \ W$$

ce qui est faible en comparaison des valeurs de densité de courant et de puissance qu'on peut trouver dans d'autres systèmes de pulvérisation (pulvérisation triode par exemple).

.../...

Afin de vérifier que la gaine est bien une gaine de Child Langmuir, nous avons mesuré la dimension de la gaine pour différentes puissances de générateur et cela à différentes pressions. Nous faisons de plus l'hypothèse que la puissance dépensée par le générateur pour pulvériser la cible reste proportionnelle à la puissance P_G lue sur le générateur, le coefficient de proportionnalité étant indépendant des conditions de pulvérisation. Cela se traduit par l'équation :

$$J_i \cdot V_0 \propto P_G$$

Nous aurons alors :

$$\left(\frac{V^{5/2}}{P_G} \right)^{1/2} \propto d \qquad \text{II.19}$$

Nous avons tracé sur la figure II.7 la variation de $(V^{5/2}/P_G)^{1/2}$ en fonction de d, pour différentes valeurs de pression [COLLOBERT, CHOUAN, 78 a].

Nous constatons une bonne proportionnalité, ce qui justifie à posteriori nos hypothèses.

Nous retiendrons que 8 % de la puissance affichée au générateur sert de façon efficace à la pulvérisation.

Remarquons alors que le courant circulant dans la décharge est la somme d'un courant de conduction et d'un courant de déplacement.

$$i = \sigma E + \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \qquad \text{II.20}$$

E étant le champ électrique $E = E_0 \cdot e^{-j\omega t}$ et σ la conductivité de Lorentz [QUEMADA, 1968] :

$$\sigma = \frac{n_e q_e^2}{m_e} \cdot \frac{1}{\nu_1 - j\omega} \qquad \text{II.21}$$

où ν_1 est la fréquence de collision électron-neutre.

En prenant $n_e = 10^{10}\ cm^{-3}$

$\nu_1 = 3\ 10^7\ sec^{-1}$ (chap. V)

il vient tous calculs faits :

$$i = (1{,}0 + 3{,}0\ j)\ E_0\ e^{-j\omega t} \qquad \text{II.22}$$

.../...

Le courant de déplacement est 3 fois plus important que le courant de conduction. La puissance réactive consommée est donc dans notre exemple de 90 W.

II.2.3. - Fonction de distribution des électrons sur le substra

Le libre parcours moyen des électrons étant très grand, chaque électron secondaire émis par la cible (bombardement ionique ou photonique) lorsque celle-ci est négative par rapport au plasma, sera accéléré dans la gaine et injecté dans le plasma. Ces électrons énergétiques viendront frapper le substrat. Nous allons chercher la fonction de distribution de ces électrons lorsqu'ils arrivent sur le substrat.

Le temps de transit (dans la gaine) de ces électrons est beaucoup plus court que la période H.F. Soit alors f(V)dV le nombre d'électrons arrivant sur le substrat avec une énergie V à dV près. Soit N le nombre d'électrons émis pendant une unité de temps, alors nous avons :

$$f(V)\,dV = N\,dt \qquad \text{II.23}$$

Le potentiel de la cible, mesuré par rapport à la masse à la forme (Fig. II.3) :

$$V = V_0 \sin \omega t - (V_0 - V_p - v) \qquad \text{II.24}$$

V_p étant le potentiel plasma et v le potentiel positif maximum atteint par la cible lorsque celle-ci attire des électrons.

Il vient alors :

$$\frac{dV}{dt} = V_0 \omega \cos \omega t = \omega \left(V_0^2 - V_0^2 \sin^2 \omega t \right)^{1/2}$$

$$= \omega \left\{ V_0^2 - \left[V + (V_0 - V_p - v) \right]^2 \right\}^{1/2}$$

$$\Rightarrow f(V) = \frac{N}{\omega} \left\{ V_0^2 - \left[V + (V_0 - V_p - v) \right]^2 \right\}^{-1/2} \qquad \text{II.25}$$

Cette fonction est symétrique autour de $(V_o - V_p - v)$ et présente deux maximums pour

$$V = V_p + v \qquad \text{et} \qquad -V = 2V_o + V_p + v$$

.../...

C'est-à-dire qu'il y a deux populations d'électrons rapides. Une centrée autour du potentiel plasma (qq 100 eV), l'autre centrée autour de deux fois le potentiel d'autopolarisation V_o. L'énergie moyenne de ces deux populations est de l'ordre de V_o. Nous pouvons calculer l'énergie dépensée par ces électrons sur le substrat. Soit $\delta_i(V_o)$ le coefficient d'émission secondaire. Alors nous aurons :

$$W_e = \delta_i(V_o) \cdot V_o \cdot J_i(V) \qquad \text{II.26}$$

Soit pour les conditions standard et en prenant $\delta_i = 1$

$$W_e = 29\ W$$

Nous avons ainsi 8 % de la puissance lue au générateur qui sert à échauffer le substrat par bombardement électronique.

Nous pouvons aussi calculer l'énergie que les ions fournissent au substrat.

Si le substrat est à la masse, les ions viennent frapper celui-ci avec une énergie de l'ordre du potentiel plasma. Le courant d'ions sur le substrat est égal au courant d'ions sur la cible puisque le courant n'est que le résultat de la diffusion des ions du plasma à travers la gaine et que la gaine existe devant le substrat, puisqu'il y a une différence de potentiel entre le substrat et le plasma. Nous avons donc

$$W'_i = S \cdot J_i \cdot V_p \approx 3\ W$$

Soit 0,6 % de la puissance lue sur le générateur.

En conclusion de ce paragraphe, nous trouvons que dans des conditions standard de pulvérisation, la puissance dépensée sur le substrat est de l'ordre de 0,5 W/cm^2, ce qui peut être important pour la qualité des couches. Nous avons aussi montré à l'aide d'un raisonnement très simplifié que cette puissance est due à des électrons très énergétiques.

II.2.4. - Fonction de distribution des ions arrivant sur la cible, cas non collisionnel

TSUI (1968) a calculé la distribution en énergie des ions positifs bombardant la cible en faisant l'hypothèse que le champ dans la gaine est linéaire, qu'il n'y a pas de collision dans la gaine et que les ions et les électrons qui viennent du plasma ont une distribution

.../...

Maxwellienne des vitesses. Il calcule que $V'_o/V_o = 0,999928 \pm 0,000002$ et montre de plus que l'énergie des ions sur la cible peut être supérieure à V_o.

Sur la figure II.8, nous avons figuré les distributions d'énergie calculées par TSUI en fonction d'un paramètre $a_i = (4eV_o)/(Md^2\omega^2)$ Le cas standard de pulvérisation donne $a_i = 4.10^{-3}$ c'est-à-dire que la distribution est représentée par une courbe voisine de la courbe 4. Nous pouvons dire que dans les cas de pulvérisation qui nous intéressent, l'énergie des ions incidents est très voisine de la tension d'autopolarisation de la cible et qu'il n'y a pas étalement de la distribution en énergie.

En revanche si les ions font des collisions dans la gaine, leur énergie en arrivant sur la cible ne sera plus égale à celle due à différence de tension entre le plasma et la cible. Nous allons examiner ce problème au chapitre suivant.

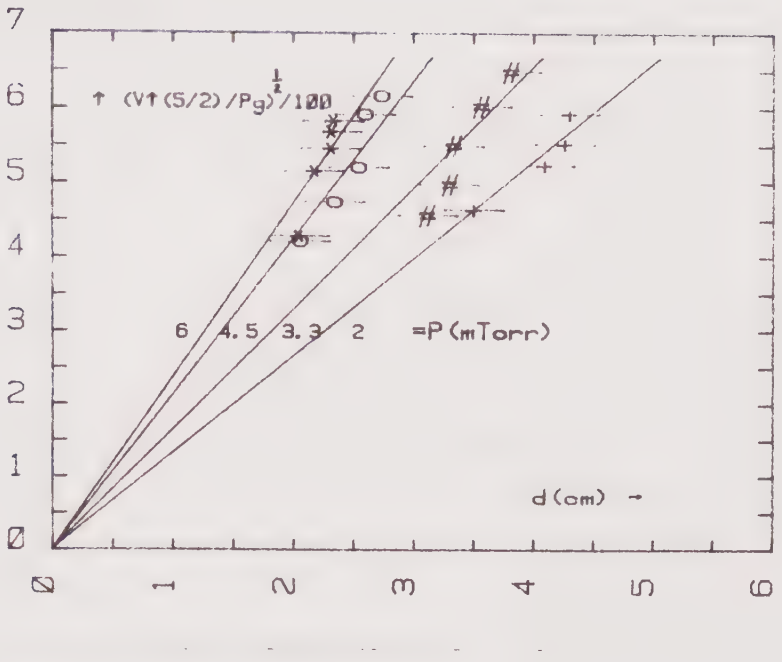


Fig. II.7 - Vérification de la loi de CHILD-LANGMUIR (voir texte)

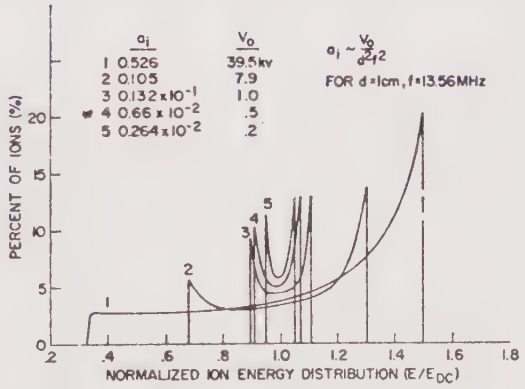


Fig. II.8 - Distribution en énergie des ions pour différentes conditions de pulvérisation

Nous pensons souvent que, lorsque nous avons étudié à fond "un", nous savons tout sur "deux", parce que "deux", c'est "un plus un". Nous oublions qu'il nous reste à étudier plus.

A.S. EDDINGTON

CHAPITRE III - LA PULVERISATION VUE DU POINT DE VUE CINETIQUE ET CINEMATIQUE

Lorsqu'une surface est soumise à un bombardement d'atomes ou d'ions, des atomes de la cible ainsi bombardée sont éjectés dans l'espace extérieur. Ce phénomène s'appelle la pulvérisation. On peut définir alors un coefficient R qui est le nombre moyen d'atomes pulvérisés par unité d'ions incidents. R s'appellera rendement de pulvérisation. Nous allons dans ce chapitre définir les différentes grandeurs caractérisant la pulvérisation, et étudier leurs comportements en fonction de la nature, des énergies des différentes espèces mises en jeu.

III.1. - PRINCIPES DE LA PULVERISATION CATHODIQUE, RENDEMENT

III.1.1. - Approche intuitive qualitative

a/ Modèle

Considérons un processus (très simplifié), conduisant à l'éjection d'une ou de plusieurs particules d'une surface soumise à l'impact d'une particule incidente I, qui peut être, soit un ion, soit un atome.

Nous nous plaçons dans un modèle dit "boule de billard", purement mécanique. L'atome A, heurté par I, délogé de son site va heurter B, puis rebondir sur ce dernier pour heurter C ; si C acquiert ainsi suffisamment d'énergie pour briser sa liaison avec la surface, il se trouvera éjecté dans le milieu extérieur, i.e. : pulvérisé. Bien entendu B peut aussi être délogé de son site pour éjecter à son tour un second atome.

.../...

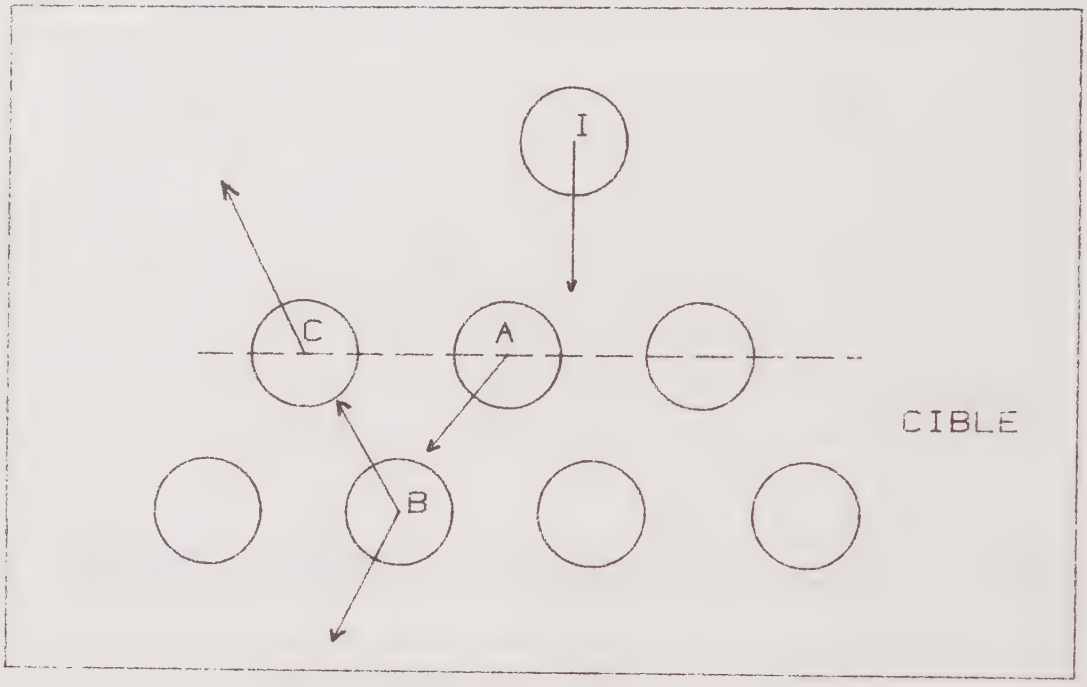


Fig. III.1 - Collisions de type "sphère dure"

De la même façon, la particule incidente, ou l'atome A, peut ne faire de collision avec un atome de la cible qu'à une certaine profondeur dans celle-ci, quelques centaines d'Å par exemple. Néanmoins, si l'énergie acquise par B demeure suffisante, la séquence BC reste valable.

b/ Seuil de pulvérisation

Nous voyons ainsi apparaître la notion de seuil de pulvérisation. C'est l'énergie E_L que la particule incidente doit avoir au minimum pour provoquer l'éjection d'un atome. Si E_I est l'énergie de I, celles de A, B et C seront respectivement E_A, E_B et E_C, telles que l'on ait :

$$E_C \leqslant E_B \leqslant E_A \leqslant E_I$$

Pour qu'il y ait pulvérisation, il faudra :

$$E_L < E_C$$

Si la suite des collisions est telle que plus d'une dizaine de chocs successifs ont lieu avant que l'énergie arrive au niveau de la surface, l'énergie du dernier atome pourra n'être que de quelques eV, et inférieure à l'énergie de liaison par atome de surface.

Nous pouvons d'ailleurs le montrer plus précisément.

En effet, l'énergie transmise au cours d'un choc d'une particule de masse M_1 d'énergie E, à une particule de masse M_2 au repos est E_T telle que (Delcroix, p. 104) :

$$E_T = \frac{2 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E$$

$E_T = 0.48\ E$ pour le couple Ar - Si.

Après 5 chocs, l'énergie restante à la particule incidente est :

$(0.52)^5 E = 3.8\ 10^{-2}\ E$

Après 10 chocs, il reste :

$(0.52)^{10} E = 1.4\ 10^{-3}\ E$

Soit pour un ion Ar de 2 KeV, une énergie de 2.8 eV.

.../...

Pour les atomes de la cible, le phénomène est généralement plus marqué :

$$E_T = \frac{E}{2}$$

L'atome de la cible heurté au 6ème choc aura une énergie de $3.1\ 10^{-2}$ E, après 10 chocs, il n'aura que : $(0.5)^{10} E = 9.8\ 10^{-4}$ E.

Ainsi, plus un atome est profondément enfoncé dans la cible, moins il a de chance de provoquer une pulvérisation.

Nous remarquons de plus qu'il ne peut y avoir pulvérisation par des électrons, le rapport de masse étant par trop défavorable.

c/ Variation de R avec la nature de la cible

Si on se donne l'énergie des particules incidentes et que l'on change la nature de la cible, comment va évoluer R ?

Nous allons modifier raisonnablement notre modèle de sphères dures en disant que chaque atome est relié à ses voisins élastiquement. Cela ne change rien qualitativement à ce que nous avons dit jusqu'à présent, si ce n'est la valeur de l'énergie transmise au cours d'un choc qui sera bien sûr plus faible.

Les atomes d'une cible sont reliés les uns aux autres par des forces de cohésion, et il sera de plus en plus difficile de déplacer un atome que ces forces seront plus fortes. Ces forces sont des forces électroniques. Par exemple, nous remarquons que plus la couche électronique externe de l'atome cible se remplit, plus la configuration électronique se rapproche de celle d'un gaz noble et plus les liaisons interatomiques deviennent faibles. Par conséquent, les atomes deviennent plus faciles à déplacer, à pulvériser. Cela a été remarqué par LAEGRID et WEHNER, 1961, ainsi que par ROSENBERG et WEHNER, 1962, qui ont mesuré les rendements de pulvérisation de beaucoup de matériaux. Ils ont noté que :

$$R\left({}^{73}Ta - 4f^{14}.6s^2.5d^3\right) < R\left({}^{74}W - 4f^{14}.6s^2.5d^4\right)$$
$$< R\left({}^{78}Pt - 4f^{14}.6s.5d^9\right) < R\left({}^{79}Au - 4f^{14}.6s.5d^{10}\right)$$

.../...

On voit que le rendement de pulvérisation devient plus élevé au fur et à mesure que la couche électronique externe 5d se remplit.

d/ Variation avec les espèces d'ions incidents

Ce même modèle permet de trouver qualitativement la variation de R avec la nature des particules incidentes.

Soient r_i et r_c les rayons respectifs des atomes incidents et de la cible. On sait que la section efficace de collision σ pourra s'écrire en première approximation :

$$\sigma = \pi (r_i + r_c)^2$$

Plus la particule incidente aura un nombre atomique élevé plus elle sera volumineuse et plus sa probabilité d'interaction avec un atome de la cible sera élevée. Cela a deux effets allant dans le même sens :

- d'une part, elle aura plus de chance d'interagir avec les premières couches de la cible donc de déposer de l'énergie plus près de la surface que si son "volume" était faible,

- d'autre part, elle transmettra lors d'une collision plus d'énergie que si sa masse était faible.

Ces facteurs contribuent tous les deux à augmenter le rendement de pulvérisation.

C'est pour cela que la pulvérisation par des ions hélium est inefficace car l'hélium, très petit, pénètre très profondément, et étant de masse faible, il ne transmettra à chaque collision qu'une fraction très faible de son énergie.

.../...

III.I.2. - Approche physique quantitative

De nombreuses théories ont vu le jour jusqu'à présent, chacune tentant d'expliquer le mécanisme de la pulvérisation cathodique. De nombreuses possibilités sont donc offertes aux personnes travaillant sur ce sujet. La multiplicité même des travaux peut désorienter car chaque théorie met l'accent sur un point particulier de la pulvérisation.

C'est ainsi que celles de KEYWELL, 1952, 1955, BRANDT et LAUBERT, 1967, GOLDMAN et SIMON, 1958, utilisent des théories analogues à celle concernant le refroidissement des neutrons dans un réacteur. Ces trois théories ne s'occupent que des atomes profonds de la cible et sont valables dans différents cas énergétiques, la première à basse énergie (KeV), la seconde à haute énergie (MeV).

La théorie de BULGAKOV est purement mécanistique où toutes les collisions sont de type sphères dures. Elle donne beaucoup d'importance aux atomes de la surface de la cible et est utilisable surtout à haute énergie (plusieurs KeV).

Les théories de HENSCHKE, 1957, 1961, HARRISON, 1956 à 1960, JOYCES, 1968, THOMSON, 1968, s'intéressent plus aux atomes de surface et utilisent comme SIGMUND, 1965 à 1969, une théorie basée sur la résolution d'une équation intégrodifférentielle dérivée d'une équation de transport appelée équation de Kinchin-Pease, qui est une équation de Boltzmann généralisée. SIGMUND, 1968 a, utilise les travaux et les résultats obtenus pour les sections efficaces de collision par LINDHARD et al., 1963 à 1968, SCHIOTT, 1966, SPENCER, 1955, ROBINSON, 1965, BAROODY, 1965, SANDERS, 1968.

Contrairement à la grande majorité des autres théories, celle de SIGMUND n'introduit aucun paramètre ajustable à posteriori pour que la théorie soit vérifiée par l'expérience, mais n'introduit que quelques grandeurs qui ont un sens physique très précis, pouvant être déterminées, théoriquement, ou expérimentalement, de façon satisfaisante et indépendamment des expériences de pulvérisation.

Nous ne donnerons ici que la démarche suivie par SIGMUND pour calculer le rendement de pulvérisation, ainsi que les hypothèses de calcul.

.../...

- le mécanisme : un ion qui pénètre dans la cible subit une série de collisions qui le freine, il transmet de l'énergie à des atomes, ces atomes de recul énergétiques ont suffisamment d'énergie pour faire des collisions secondaires, qui a leur tour créent une nouvelle génération d'atomes de recul, et ainsi de suite, les différentes générations d'atomes pourront sortir de la cible si elles respectent certaines conditions de direction et d'énergie.

- les sections efficaces élastiques, dans le domaine des KeV (cf. LINDHARD), doivent être connues.
- le pouvoir d'arrêt du milieu (cf. LINDHARD) doit être calculé.

- on ne traite que le cas d'une cible polycristalline, où tous les effets directifs sont aléatoires et moyennés.

- on préjuge deux types de liaison à la surface et on traite les deux cas simultanément.

Le calcul s'effectue en quatre étapes :

- on détermine la quantité d'énergie déposée dans la cible par les ions et les atomes de recul énergétiques.
- on convertit cette énergie en nombre d'atomes de recul de plus faible énergie.

- on détermine le nombre total d'atomes arrivant à la surface.

- enfin, on choisit parmi ceux-ci ceux qui sont capables de franchir la surface.

La formule finale est alors la suivante :

$$R(E) = \frac{0,042}{U_o} \cdot \alpha \cdot 4\pi z_1 z_2 \cdot \frac{e}{4\pi\varepsilon_o} \cdot a_{12} \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(E) \qquad \text{III.1}$$

. U_o (eV) énergie de cohésion de la cible ou énergie de sublimation et représente le travail de sortie d'un atome

. a_{12} le rayon d'écran de Fermi

$$a_{12} = 0.8853\ a_o\ (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$$

$a_o = 5.2918\ 10^{-9}$ cm le rayon de Bohr

.../...

. M_1 : masse de la particule incidente de numéro atomique Z_1

. M_2 : masse de la particule cible de numéro atomique Z_2

. ε : énergie réduite, normalisée à l'énergie de collision, qui conduit, dans le centre de masse, à une déviation de $\pi/2$:

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_2 + M_1} \cdot \frac{a_{12}}{Z_1 Z_2} \cdot \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2} \cdot E(eV) \qquad \text{III.2}$$

La variation de α qui ne dépend que du rapport M_2/M_1 et qui a été tabulée par SIGMUND (1969) est donnée sur la figure III.2. (Pour une incidence normale des ions sur la cible).

La variation de $s(\varepsilon)$, donnée par LINDHARD, 1968, est représentée sur la figure III.3.

Il faut remarquer que dans le travail de sortie d'un atome, il n'est pas tenu compte de l'énergie de liaison atome-atome. Si on note cette dernière V, il faut alors remplacer dans les formules :

$$\frac{1}{U_o} \quad \text{par} \quad \frac{1}{V}\left[\left(1 + \frac{U_o}{2V}\right) \cdot Ln\left(1 + \frac{2V}{U_o}\right) - 1\right] \qquad \text{III.3}$$

Pour certains matériaux comme le silicium et le germanium qui s'amorphisent dès que la dose de bombardement dépasse 10^{14} ions/cm^2 à la température ambiante (MAYER et al., 1968), les valeurs numériques de l'énergie de sublimation (3,82 eV pour le Si et 3,40 pour le Ge) et de l'énergie de cohésion (7,83 eV et 7,63 eV) deviennent sujettent à caution. Empiriquement, on a pu déterminer (SIGMUND, 1969) qu'en prenant pour U_o les valeurs données pour V, les erreurs étaient inférieures à 30 % d'après certains résultats expérimentaux (LAEGREID et WEHNER, 1961). C'est ce que nous avons fait pour obtenir la figure III.4 où nous avons représenté la variation de R avec l'énergie des ions incidents pour le couple Ar-Si. Le résultat obtenu étant numérique, nous l'avons approximé analytiquement selon la méthode des moindres carrés par l'équation suivante :

$$R\ (\text{atome/ion}) = 0{,}682\ \lg_{10} E(eV) - 0{,}994 \qquad \text{III.4}$$

Le coefficient de corrélation vaut alors 0,99 pour un domaine d'énergie allant de 100 eV à 10.000 eV, ce qui est une bonne approximation

.../...

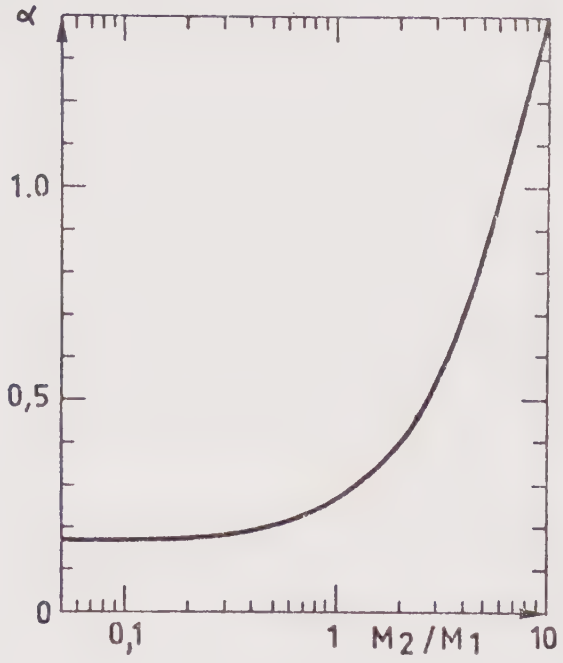


Fig. III.2 - Facteur α du rendement de pulvérisation (tiré de SIGMUND, 68)

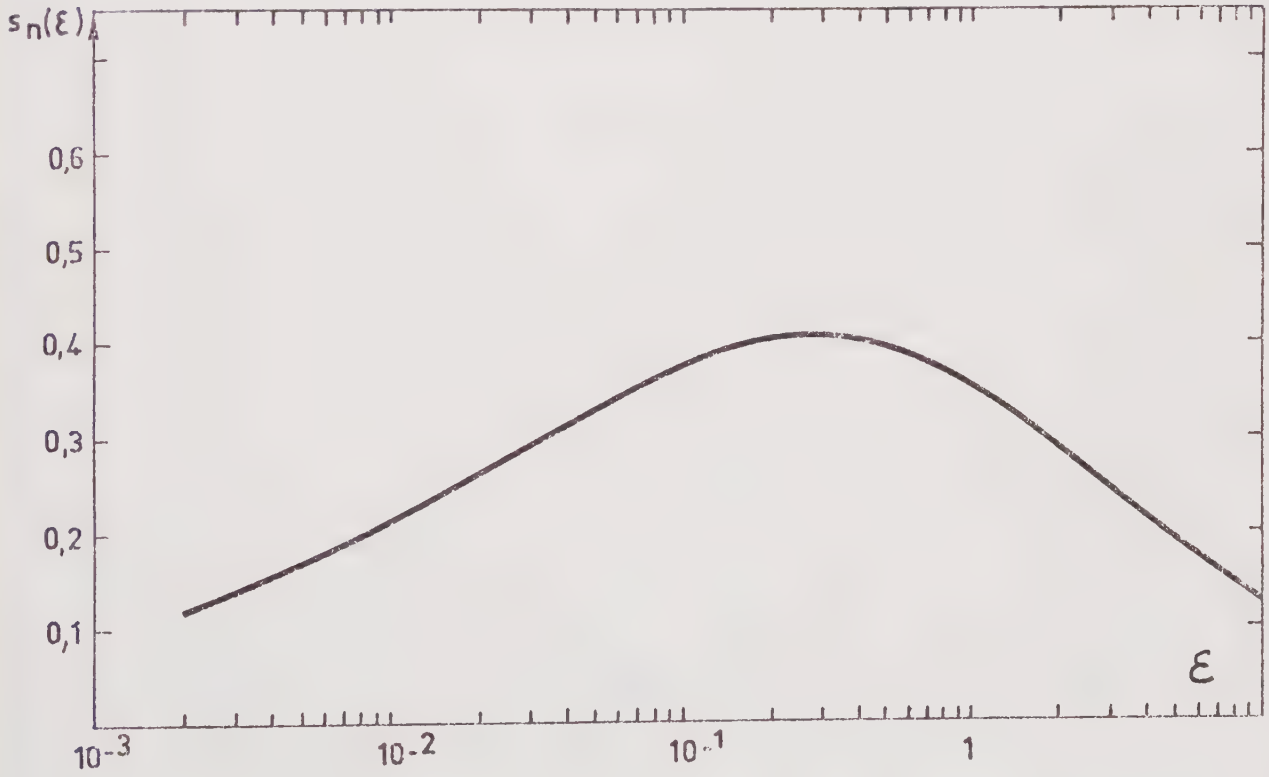


Fig. III.3 - $s_n(\varepsilon)$ d'après LINDHARD, 68

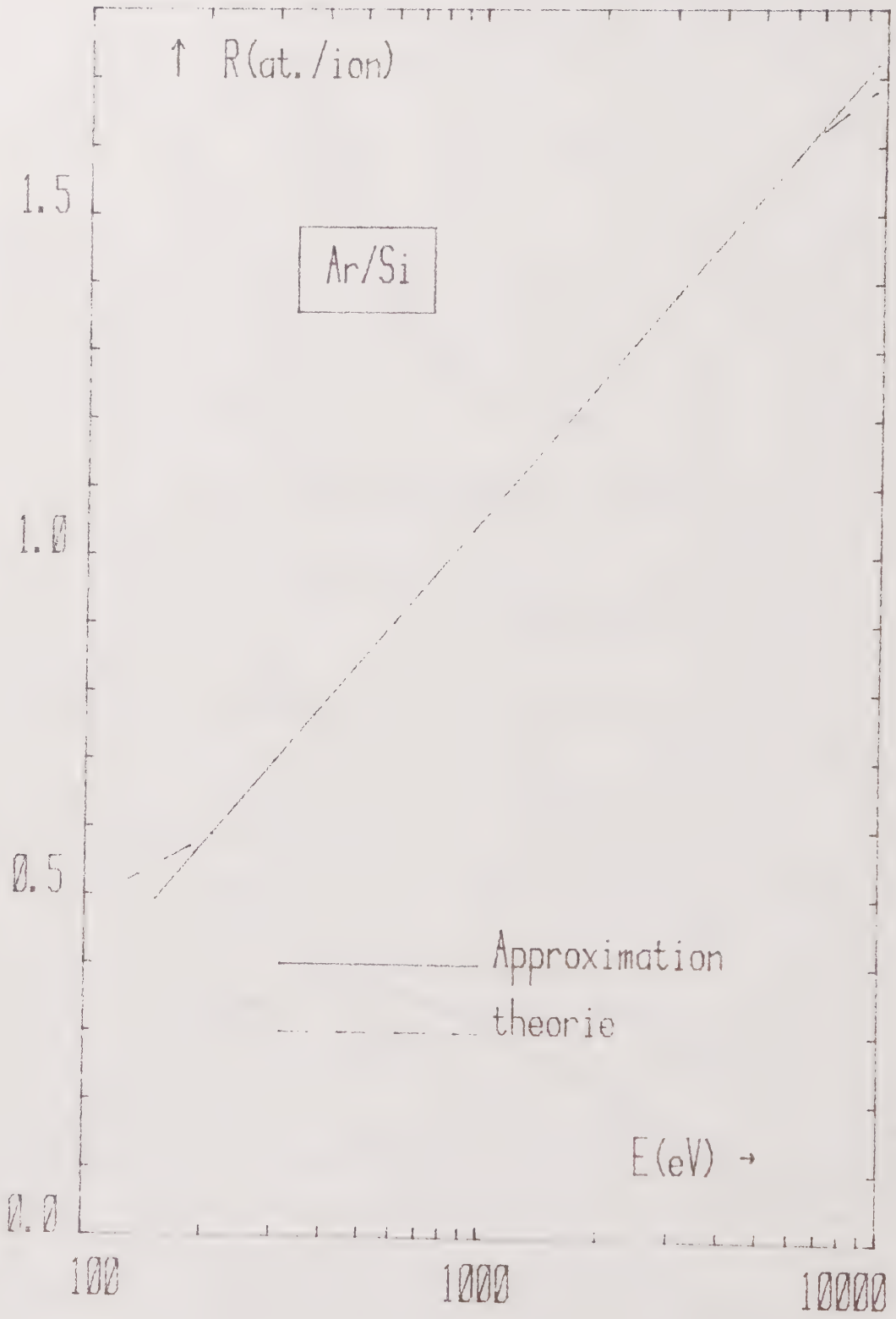


Fig. III.4 - Rendement de pulvérisation d'une cible de Silicium bombardée par de l'argon

III.2. - FONCTION DE DISTRIBUTION EN ENERGIE DES IONS ARRIVANT SUR LA CIBLE

Au Chapitre II.2.4. nous avons vu que le champ électrique alternatif règnant dans l'espace sombre n'avait que peu d'influence sur la fonction de distribution des ions. On se pose ici le problème de savoir quelle est leur fonction de distribution en énergie. Cette fonction est une densité de probabilité qui a toujours été déterminée de façon intuitive [KELLER et SIMMONS, 79]. La démonstration exacte a été ébauchée [COLLOBERT, 75], mais de façon incomplète. Nous proposons ici le calcul exact de cette densité de probabilité.

Nous nous placerons dans le cas d'une décharge diode continue. Néanmoins, le calcul reste valable dans le cas d'une décharge diode haute fréquence pourvu que la fréquence ne soit pas trop petite [TSUI, 68], ce qui est le cas en pulvérisation où l'excitation se fait à quelques dizaines de MHz (Dans ce cas, les ions sont insensibles au champ alternatif).

Nous nous fixerons le champ électrique X(x) dans la gaine (de dimension L) à partir des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature. Nous déterminerons le potentiel V(x) dans la gaine en utilisant les conditions aux limites : $V(O) = O$, $V(L) = V_c$ (Fig. A.1). Nous chercherons ensuite la probabilité pour qu'un ion ayant fait une collision entre x et x + dx n'en fasse pas d'autre avant d'arriver sur la cible. Connaissant cette probabilité, nous en déduirons la fonction de distribution en énergie des ions arrivant sur la cible.

III.2.1. - Données préliminaires

III.2.1.1. - Mouvement des ions dans une gaine

Deux cas fondamentalement distincts peuvent se présenter :

- les ions peuvent être issus de l'intérieur de la gaine elle-même, si les collisions ionisantes y sont nombreuses. C'est le cas de la décharge diode continue normale [LITTLE et VON ENGEL, 54].
- les ions proviennent de la frontière qui sépare la gaine du plasma. C'est le cas de la décharge continue anormale [BADAREU et al. 61] et H.F. à basse pression [BADAREU, POPESCU, 68].

.../...

III.2.1.2. - Nature des collisions dans une gaine

Les collisions prédominantes sont des collisions de transfert de charge où un ion rapide cède sa charge à un neutre au repos pour donner immédiatement après la collision un neutre rapide et un ion au repos :

$$A^+ + A \rightarrow A + A^+ \qquad \text{III.4}$$

La section efficace de cette réaction est donnée, entre 0,2 eV et 200 KeV, par l'expression suivante :

$$\sigma^{1/2} = a - b \cdot lg\, E^{1/2} \qquad \text{III.5}$$

où a et b sont des constantes. D'après les résultats de RAPP et ORTENBURGER, 60, ces constantes ont pour valeur $6,9\ 10^{-8}$ et $1,7\ 10^{-8}$ respectivement si σ est exprimée en cm^2 et E en eV, pour de l'Argon. On peut ainsi calculer qu'entre 20 eV et 2 KeV, σ varie d'un facteur deux. Cette variation est suffisamment faible, comparée à l'étendue du domaine concerné, pour que nous puissions considérer la section efficace comme constante dans les calculs des libres parcours moyens.

III.2.1.3. - Champ électrique dans la gaine

Nous admettrons que le champ électrique décroît linéairement de la cible au plasma et qu'il ne s'étend pas dans celui-ci. Cela a été démontré par des mesures d'effet Stark sur les raies des spectres atomiques émis. Cela n'est vrai que pour un diamètre de cible supérieur à la dimension de la gaine ; ce qui est généralement le cas dans les expériences de pulvérisation.

III.2.2. - Formulation des résultats

Nous donnons en Annexe A le calcul effectué à partir de ces hypothèses.

Si nous appelons λ le libre parcours moyen de transfert de charge, L la dimension de l'espace sombre, ℓ le rapport L/λ, E l'énergie cinétique d'un ion en un point de l'espace sombre, E_c l'énergie totale disponible aux bornes de l'espace sombre et u le rapport E/E_c, alors la

.../...

densité de probabilité qu'un ion ait l'énergie réduite, u est donnée par : [CHOUAN, COLLOBERT, 82] :

$$g(u) = \delta_1 e^{-\ell} + \ell e^{-\ell} \cdot \frac{e^{\ell\sqrt{1-u}}}{2\sqrt{1-u}} \cdot Y_1 \qquad \text{III.6}$$

où δ_1 et Y_1 sont les distributions de Dirac et de Heavisîde au point u =1.

Nous avons représenté sur la figure III.5 le graphe de g(u) paramétré par ℓ en fonction de l'énergie réduite u.

Le pourcentage d'ions arrivant sur la cible avec l'énergie totale disponible u = 1 est de 90 %, 37 % et 0,005 % pour ℓ valant respectivement 0,1, 1 et 10.

III.2.3. - Calcul du rendement de pulvérisation, cas collisionnel

Le nombre R d'atomes éjectés d'une cible pour un ion incident d'énergie E peut être calculé en utilisant les théories de LINDHARD et SIGMUND. Ce nombre dépend de l'énergie E et de la nature de l'ion incident (nombre atomique Z, masse atomique M_1) ainsi que de la nature de la cible (Z_2, M_2). Il dépend aussi d'une quantité E_s, qui représente l'énergie de sublimation pour les métaux ou l'énergie de liaison pour des matériaux covalents. R est aussi proportionnel à une grandeur notée $S_n(E)$ qui est le pouvoir d'arrêt nucléaire [LINDHARD et al., 63] pour le couple projectile-cible choisi, ainsi qu'à une fonction α numériquement calculée [SIGMUND, 68] dépendant du rapport des masses en jeu dans la collision et de l'angle d'incidence η ; α ne dépend que de ces variables si l'énergie du projectile est suffisamment basse pour que les pertes d'énergie inélastiques (pouvoir d'arrêt électronique) puissent être négligées, ce qui est le cas généralement en pulvérisation. Le rendement de pulvérisation pour un couple projectile-cible donné, et pour un angle d'incidence donné s'écrit donc :

$$R(Z_1, M_1, Z_2, M_2, \eta, E) = \frac{\text{Const.}}{E_s} \cdot S_n(E, Z_1, Z_2) \cdot \alpha\left(\frac{M_2}{M_1}, \eta\right) \qquad \text{III.7}$$

.../...

Le rendement de pulvérisation R, intégré sur toutes les énergies possibles, est la grandeur accessible à l'expérience et vaut alors :

$$R = \int_0^{E_c} R(Z_1, Z_2, M_1, M_2, \eta, E) \cdot g(E) \cdot dE = \int_0^1 R(u)\, g(u)\, du \qquad \text{III.8}$$

Nous avons calculé numériquement cette expression et nous avons représenté sur la figure III.6 sa variation en fonction de L/λ pour de l'Argon bombardant du Silicium lorsque la tension de gaine est de 2,5 KV.

Il est nécessaire d'effectuer ce calcul pour étudier quantitativement un procédé de pulvérisation [CHOUAN, COLLOBERT, 77].

III.2.4. - Conclusions

S'il est possible d'obtenir intuitivement l'expression de la fonction de distribution en énergie des ions arrivant sur la cible, nous pensons avoir démontré comment elle s'obtient rigoureusement une fois que le problème est correctement posé. C'est ainsi qu'il faut considérer les expressions de grandeurs physiques non pas au sens des fonctions, mais à un sens plus large, celui des distributions.

III.3. - VITESSE DES ATOMES PULVERISES

Nous avons calculé la fonction de distribution des atomes pulvérisés en utilisant la méthode de VEKSLER, 70.

III.3.1. - Expression théorique

VEKSLER traite l'interaction d'un ion avec les atomes de la cible, et les collisions à l'intérieur de celle-ci comme une suite de collisions parfaitement élastiques entre atomes non liés entre eux. Il considère la séquence suivante où l'ion incident fait k collisions avec les atomes de la cible, à la K + 1ème déplace ce que l'on appelle un atome primaire. Cet atome primaire fait à son tour n collisions avec les atomes de la cible. VEKSLER regarde alors l'énergie qu'a cette particule lorsqu'elle arrive à la surface, puis lorsqu'elle a franchi cette surface.

.../...

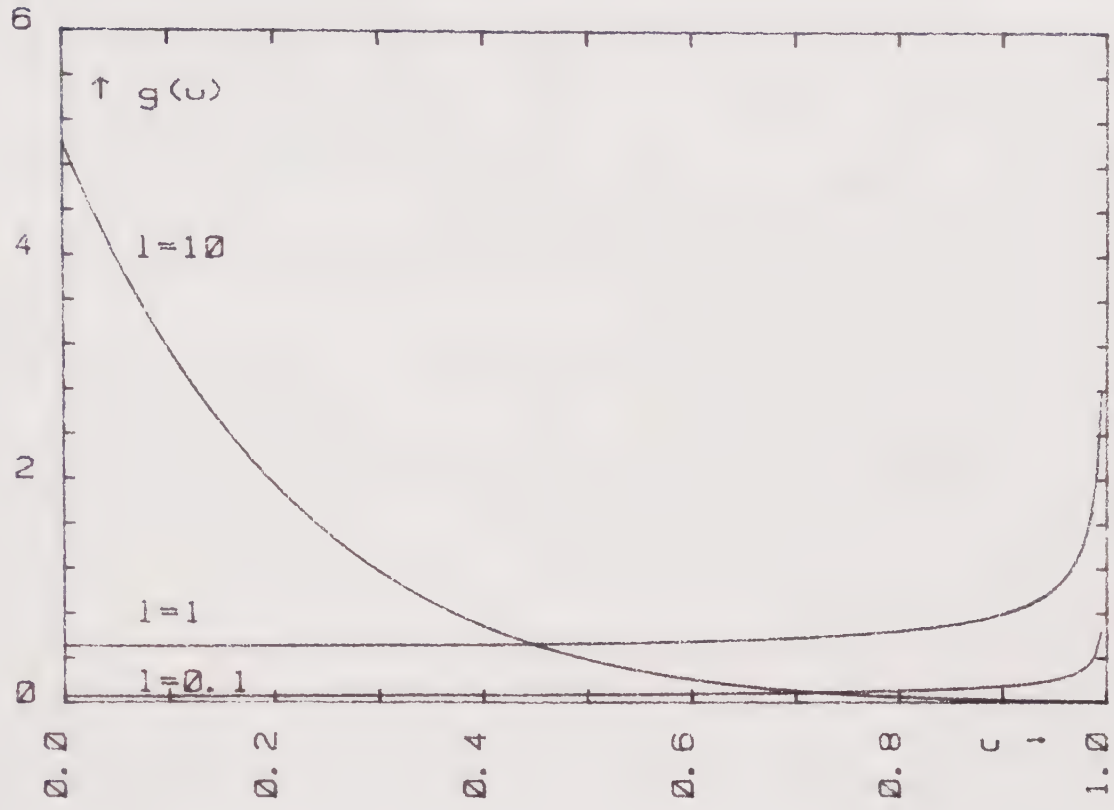


Fig. III.5 - Densité de probabilité associée à la fonction de répartition en énergie

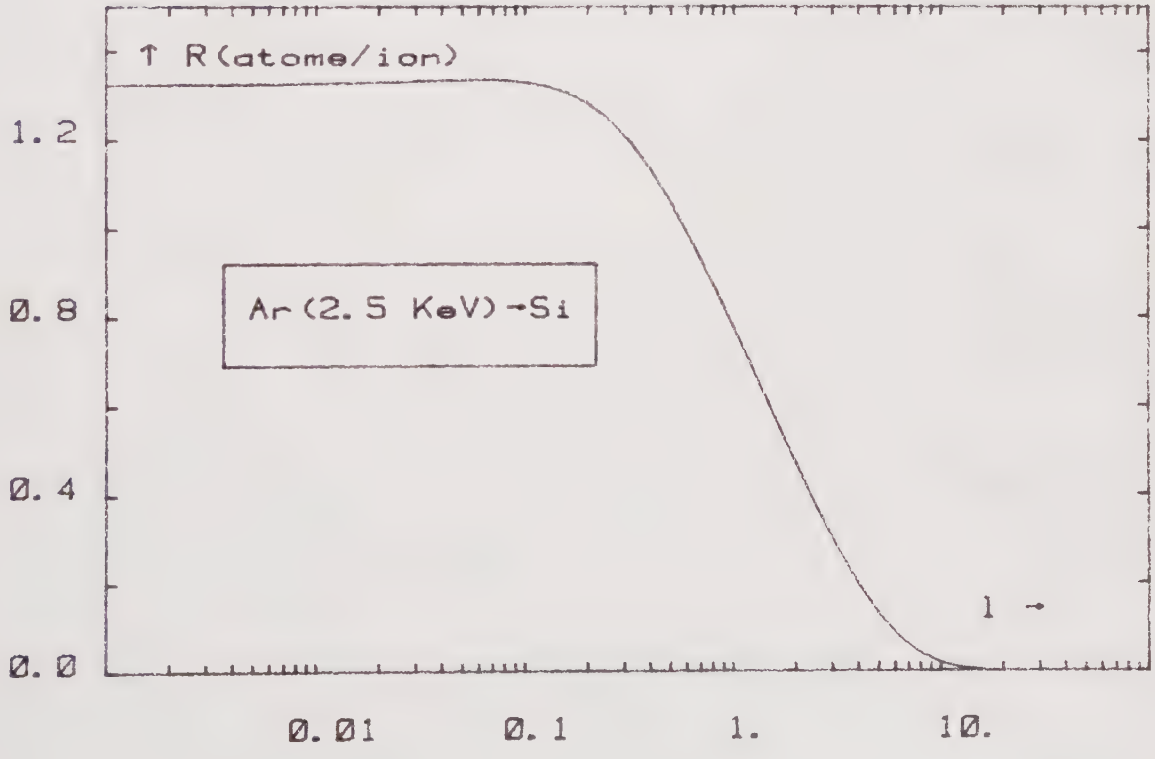


Fig. III.6 - Influence des collisions sur la vitesse de pulvérisation

Pour la formulation et le développement des calculs, nous renvoyons à l'article de VEKSLER qui, s'il est long, ne présente pas de difficultés particulières.

VEKSLER donne ainsi la fonction de distribution en énergie des particules pulvérisées : f_{Th}

$$f_{Th}(E) = A\left[1 - \left[\frac{l}{l+E}\right]^{1/2}\right] \cdot \frac{1}{(l+E)^{1/2}}$$

$$\times \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_{kn} \left[F_1(\Psi) - \lambda F_2(\Psi) \sigma_{kn} (l+E)^{1/2} \right] \qquad \text{III.9}$$

A est un coefficient de normalisation

E est l'énergie de l'atome éjecté

l la chaleur de sublimation du métal de la cible

(l = 7,83 eV pour le silicium)

λ est une constante ajustée d'après STUART et WEHNER (1964) et valant

$\lambda = 1,145$

ψ est l'angle fait entre la direction des ions incidents et la direction des atomes éjectés $\psi > \pi/2$. On posera $\Theta = \pi - \psi$, l'angle que fait la direction des atomes éjectés avec la normale à la cible.

σ_{kn} est défini par :

$$\sigma_{kn} = \left(\frac{2^n \chi^k}{\gamma E_o}\right)^{1/2} \qquad \text{III.10}$$

. n, k sont définies dans la séquence des collisions décrites plus haut

. E_o est l'énergie de l'ion incident

. Si nous posons M_2 = masse d'un atome de la cible

M_1 = masse de l'ion incident

μ est défini par :

$$\mu = \frac{M_2}{M_1} \qquad \text{III.11}$$

γ est défini par :

$$\gamma = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2} \qquad \text{III.12}$$

.../...

χ est défini par :

$$\chi = \frac{(1+\mu)^2}{1+\mu^2} \qquad \text{III.13}$$

$F_1(\psi)$ est définie par :

$$F_1(\psi) = \sin\psi + \frac{2}{\pi}\,\mathrm{ctg}\,\psi \cdot \left[1 + \cos\psi - \frac{1}{6}\,\mathrm{ctg}^2\psi \cdot \left(\cos\psi + 2 + \frac{1}{\cos\psi}\right)\right] \qquad \text{III.14}$$

$F_2(\psi)$ est définie par :

$$F_2(\psi) = \frac{1}{\sin\psi} \cdot \left(1 - \frac{1}{\pi}\,\mathrm{ctg}^2\psi \cdot \left(1 + \frac{1}{\cos\psi}\right) + \frac{1}{6\pi}\right) \qquad \text{III.15}$$

Ce calcul ne vaut que pour des angles ψ pas trop grands, ou en revenant aux notations du paragraphe précédent que pour des angles Θ pas trop petits. Cette condition se traduit par le fait que chacun des termes de la somme double doit être positif. Cela tronque la série infinie à quelques uns de ses premiers termes. Nous pulvérisons une cible de silicium par des ions Argon d'énergie 2500 eV. Dans ce cas particulier, il suffit d'arrêter la série à n = k = 11 pour Θ valant 60°.

Nous avons ensuite normalisé $f_{th}(E,\Theta)$ à l'unité, ce qui nous donne A et calculé la valeur moyenne de l'énergie $\bar{E}$ à divers angles. Il apparaît alors que l'on ne peut calculer $f_{th}(F,\Theta)$ que pour des angles supérieurs à 40°.

Nous donnons pour exemple $f_{th}(E,\Theta)$ calculée pour Θ = 40 et Θ = 80°. L'énergie moyenne calculée est $\bar{E}$ = 17 eV et 30 eV (Cf. fig. III.7).

Le calcul de $f_{th}(E,\Theta)$ étant d'une part fort long et d'autre part très inexact aux petits angles, il peut s'avérer judicieux de trouver une expression analytique approchée de $f_{th}(E,\Theta)$.

III.2.2. - Approximations analytiques

Nous avons alors cherché à approximer cette fonction par une expression analytique connue : la fonction de Maxwell.

.../...

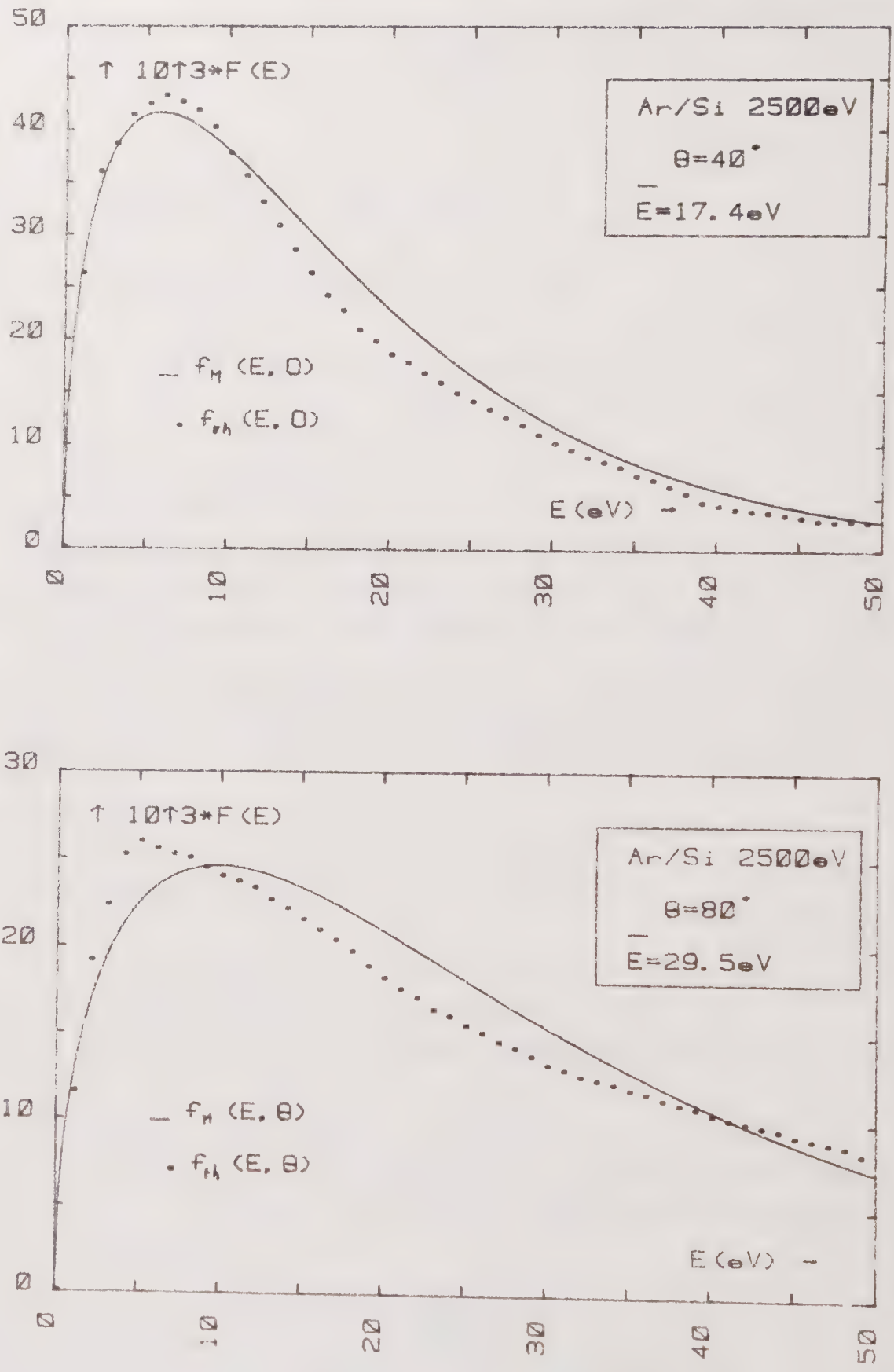


Fig. III.7 - Distribution en énergie des particules pulvérisées

Si nous appelons f(u,v,w) du dv, dw le nombre de particules ayant une vitesse u, v, w à du, dv, dw près et que nous cherchons l'expression de ce nombre en fonction du module c de la vitesse, il nous faut compter dans l'espace de phase des vitesses le nombre de points se trouvant dans la couronne sphérique élémentaire de volume $4\pi c^2 dc$. Si nous appelons n la densité de particules, ce nombre s'écrira :

$$dn(c^2)\,dc = n.4\pi c^2 . f(\vec{v})\,dc \qquad \text{III.16}$$

Cherchons à écrire ce nombre en fonction de l'énergie $E = \frac{1}{2} mc^2$.

Nous aurons :

$$dn(c^2)\,dc = dn(E)\,dE \qquad \text{III.17}$$

Nous en déduisons :

$$dn(E) = dn(c^2).\frac{dc}{dE} \qquad \text{III.18}$$

Si nous normalisons $dn(C^2)$ et dn(E) à l'unité et que nous les écrivons $f(C^2)$ et f(E), nous aurons :

$$f(E) = f(c^2).\frac{dc}{dE} \qquad \text{III.19}$$

Soit encore :

$$f(E) = A\sqrt{E}\, f(\vec{v}) \qquad \text{III.20}$$

A étant une constante de normalisation.

Application : cas d'une fonction de Maxwell $f_M(E)$.

Nous cherchons alors $f_M(E)$ telle que :

$$f_M(E) = A.B.\sqrt{E} \cdot \exp(-B\,E/\bar{E}) \qquad \text{III.21}$$

Les constantes A et B sont déterminées par les équations suivantes :

$$\int_0^\infty f_M(E)\,dE = 1$$

$$\int_0^\infty E\, f_M(E)\,dE = \bar{E}$$

.../...

Nous trouvons :

$$f_M(E) = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{6}{\pi}} \cdot \frac{1}{\bar{E}^{3/2}} \cdot \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{E}{\bar{E}}\right) \qquad \text{III.22}$$

Soit numériquement :

$$f_M(E) = 2{,}073 \frac{\sqrt{E}}{\bar{E}^{3/2}} \exp\left(-1{,}5\, E/\bar{E}\right) \qquad \text{III.23}$$

Nous avons tracé $f_M(E)$ (sur la figure III.7) calculée pour $\bar{E}$ = 17,4 eV et 29,5 eV. Ce qui nous permet de comparer $f_{th}(E, 40°)$ et $f_{th}(E, 80°)$. Nous voyons que l'approximation est bonne.

Nous avons ensuite calculé la valeur moyenne de l'énergie des particules pulvérisées en utilisant la méthode de Veksler et cela pour Θ allant de 40° à 90° (fig. III.8). Ce calcul étant faux aux faibles angles ($\Theta < 40°$), nous avons arbitrairement pris une symétrie de la courbe autour de $\Theta = \frac{\pi}{4}$. La fonction énergie moyenne (exprimée en eV) ainsi trouvée est la suivante où Θ est exprimé en degré :

$$\bar{E}(\theta) = 20 + 11.\, th\left[(\theta - 45).\, 4\, 10^{-2}\right] \qquad \text{III.24}$$

Nous avons reporté sur la figure III.8 l'approximation analytique de $\bar{E}(\Theta)$.

Nous pouvons donc calculer maintenant $f_{th}(E,\Theta)$ qui s'écrit avec une très bonne approximation $f_M[E, \bar{E}(\Theta)]$.

III.4. - MOUVEMENT DES PARTICULES PULVERISEES DANS LE PLASMA

Nous venons de voir que l'énergie des particules pulvérisées peut être de quelques dizaines d'eV. Dans ce paragraphe, nous allons étudier leur mouvement entre la cible et le substrat.

.../...

III.4.1. - Libre parcours moyen des particules pulvérisées

La théorie cinétique des gaz nous donne le libre parcours moyen λ d'un atome pulvérisé de masse m_p dans un gaz constitué d'atomes de masse m_g. A savoir :

$$\lambda^{-1} = \pi\sqrt{2}\, n_p D_p^2 + \frac{\pi}{4} \cdot n_g (D_p + D_g)^2 \cdot \frac{(\bar{v}_p^2 + \bar{v}_g^2)^{1/2}}{\bar{v}_p} \qquad \text{III.25}$$

où n, D et $\bar{v}$ représentent respectivement la densité, le diamètre atomique, la vitesse moyenne des particules considérées.

Si nous supposons que les températures cinétiques des atomes pulvérisés et du gaz sont identiques, alors il vient :

$$\lambda^{-1} = \pi\sqrt{2}\, n_p D_p^2 + \frac{\pi}{4} \cdot n_g (D_p + D_g)^2 \cdot \left(1 + \frac{m_p}{m_g}\right)^{1/2} \qquad \text{III.26}$$

De manière générale, nous avons $n_p \ll n_g$, ce qui simplifie l'expression précédente qui s'écrira donc en unités pratiques :

$$\lambda^{-1}(cm) = 0{,}28 \cdot 10^{17} \cdot p(\text{Torr}) \left(D_p(cm) + D_g(cm)\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{m_p}{m_g}\right)^{1/2} \qquad \text{III.27}$$

ou encore $\lambda(cm)\ p(\text{Torr}) = \text{constante}$. III.28

Nous donnons dans le tableau suivant la valeur de la constante pour différents gaz dans l'Argon.

Gaz	10^8 D(cm)	10^3 x constante
H_2	2,74	8,6
CH_4	4,14	5,0
H_2O	4,60	4,4
N_2	3,75	5,1
O_2	3,61	5,1
Ar	3,64	4,8
Si	2,34	7,7

.../...

L'expression du libre parcours moyen ainsi calculée ne s'applique que pour deux gaz ayant la même température.

En réalité, le libre parcours moyen est plus grand lorsqu'il s'agit des atomes énergétiques éjectés de la cible. JEANS a démontré que pour des atomes très rapides, le libre parcours moyen est égal à $\sqrt{2}$ fois la valeur calculée par III.27.

L'expression proposée par JEANS pour le libre parcours moyen d'un atome dont la vitesse est k fois celle d'un atome du gaz est la suivante :

$$\lambda_k = \lambda \left[1 + 0,414 \cdot \exp\left[\left(-0,35 \cdot \frac{v_2}{k} \right) - 1 \right] \right] \qquad \text{III.29}$$

Ainsi la valeur initiale de λ pour des atomes pulvérisés est de 40 % supérieure à celle calculée par III.27. Cette dernière n'est atteinte qu'après que l'atome pulvérisé se soit thermalisé avec les atomes du gaz.

Sur la figure III.9, nous avons figuré λ en fonction de la pression, le calcul est effectué pour des atomes de Si dans Ar et dans CH_4.

III.4.2. - Diffusion des atomes pulvérisés

Nous allons tout d'abord calculer le nombre de collisions nécessaires pour thermaliser un atome pulvérisé de masse m_1 et d'énergie E_o. Puis nous calculerons la distance qu'a parcouru cet atome jusqu'à ce qu'il se soit thermalisé.

Pour cela, il nous faut calculer quelle est la perte d'énergie d'un atome lors d'une collision avec un atome de masse m_2.

Soit χ_o l'angle de diffusion de la particule incidente dans le système du laboratoire et v_1 sa vitesse avant le choc, v'_{1O} sa vitesse après le choc (fig. III.10).

.../...

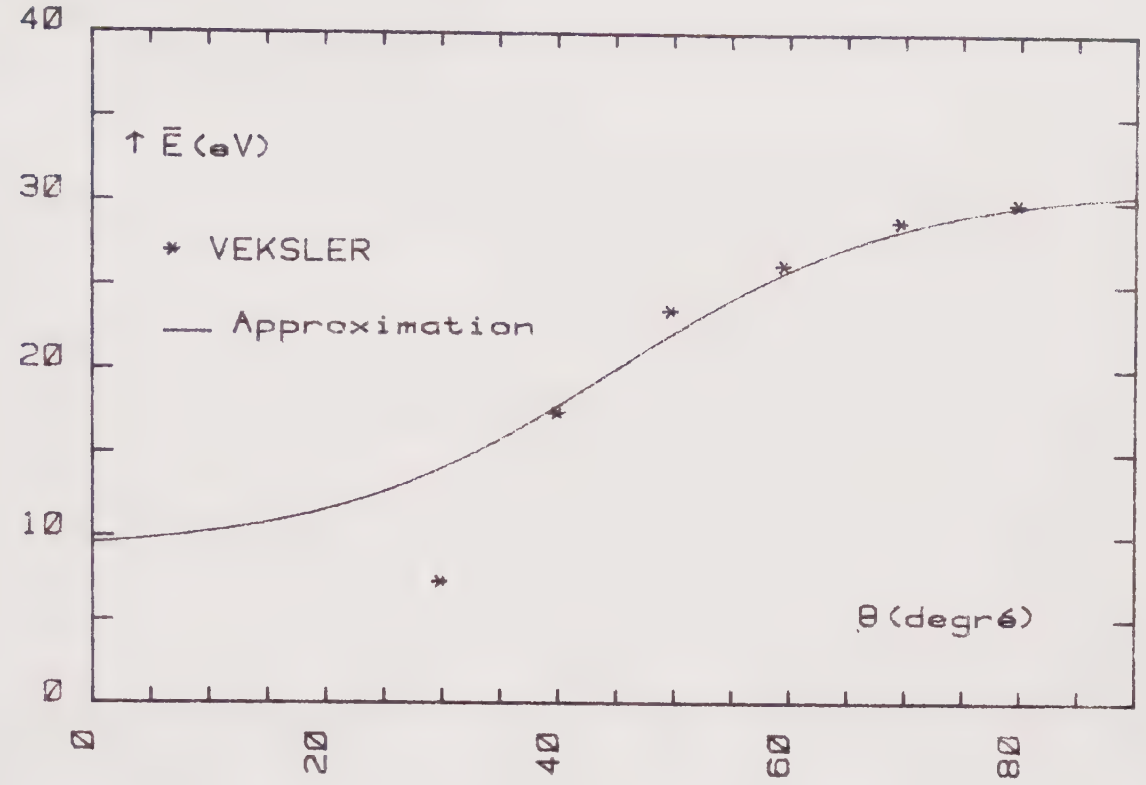


Fig. III.8 - Energie moyenne des particules pulvérisées

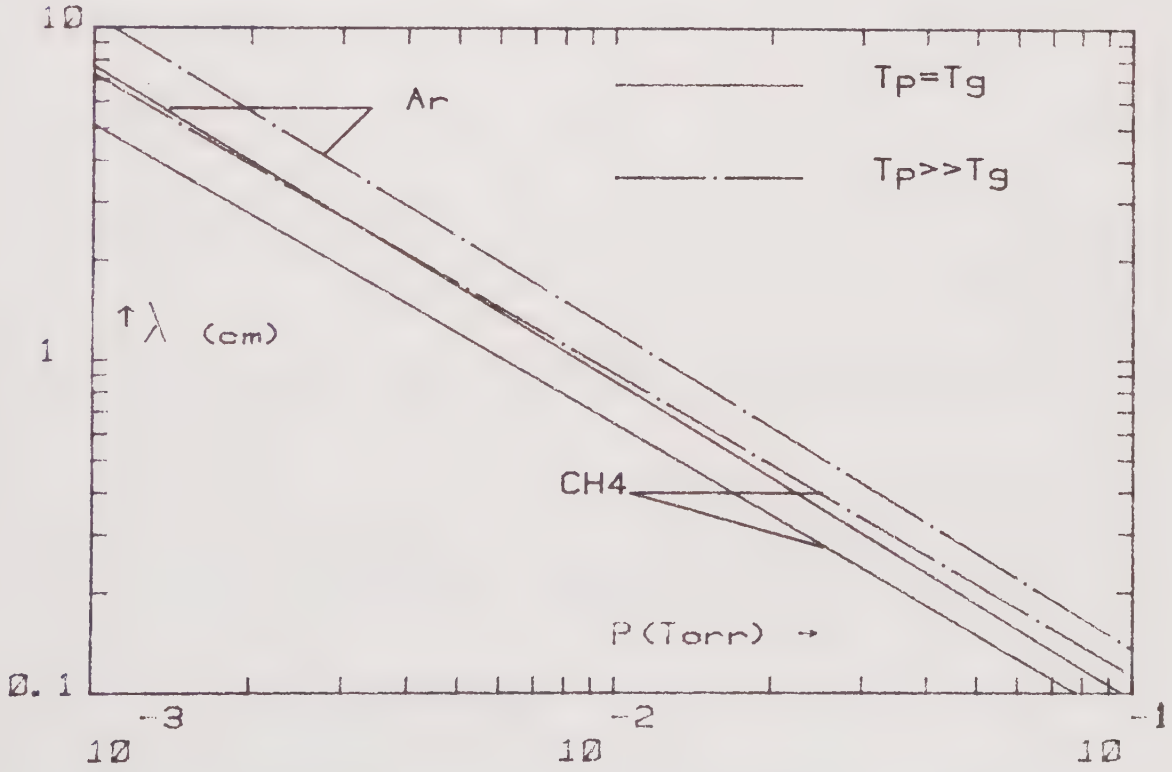


Fig. III.9 - Libre parcours moyen d'un atome de Silicium dans de l'argon et du méthane

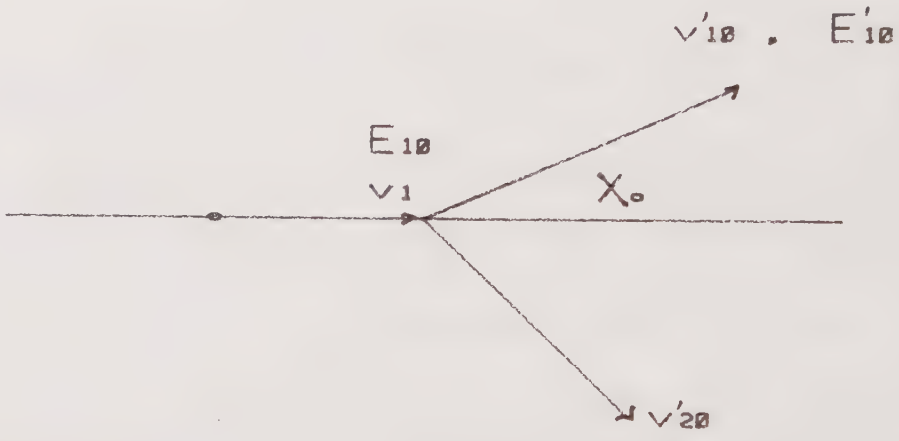


Fig. III.10 - Diffusion d'un atome dans le système du laboratoire

En suivant les équations traduisant la conservation de la quantité de mouvement et la conservation de l'énergie, on peut démontrer la formule suivante :

$$R = \frac{E'_{10}}{E_{10}} = \left[\frac{\cos \chi_0 + \sqrt{m^2 - \sin^2 \chi_0}}{1+m} \right]^2 \qquad \text{III.30}$$

où $m = m_2/m_1$.

La formule réciproque donnant χ_0 en fonction de R s'en déduit :

$$\cos \chi_0 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{R}\,(1+m) - (m-1) \cdot \frac{1}{\sqrt{R}} \right] \qquad \text{III.31}$$

Il est possible de trouver la valeur moyenne de cos χ_0 en intégrant III.31 sur R. On trouve tous calculs faits :

$$\begin{aligned} m > 1 \qquad & \langle \cos \chi_0 \rangle = \frac{2}{3m} \\ m < 1 \qquad & \langle \cos \chi_0 \rangle = 1 - m^2/3 \end{aligned} \qquad \text{III.32}$$

En reportant ces valeurs dans III.30, nous obtenons la valeur moyenne de la fraction d'énergie perdue dans une collision :

$$\begin{aligned} m > 1 \qquad & \sqrt{\langle R \rangle} = \left\{ \frac{2}{3m} + \left[m^2 - 1 + \left(\frac{2}{3m} \right)^2 \right]^2 \right\}^{1/2} / (1+m) \\ m < 1 \qquad & \sqrt{\langle R \rangle} = \left\{ 1 - m^2/3 + \left[\frac{m^2}{5} \left(1 + \frac{m^2}{5} \right) \right]^{1/2} \right\} / (1+m) \end{aligned} \qquad \text{III.33}$$

Nous avons tracé sur la figure III.11 les valeurs moyennes de l'angle de diffusion χ_0 et la fraction d'énergie $\langle E'_{10}/E_{10} \rangle$ sur la figure III.12.

Nous pouvons maintenant calculer le nombre de collisions que fait un atome pulvérisé avec une énergie initiale E_{10} pour se thermaliser. Soit E_g l'énergie moyenne d'un atome de gaz et soit n ce nombre.

Nous avons alors :

$$E_n = E_g = R^{-1} E_{n-1} = R^{-2} E_{n-2} = \ldots = R^{-5} E_{n-5} = \ldots = R^{-n} E_{10} \qquad \text{III.34}$$

.../...

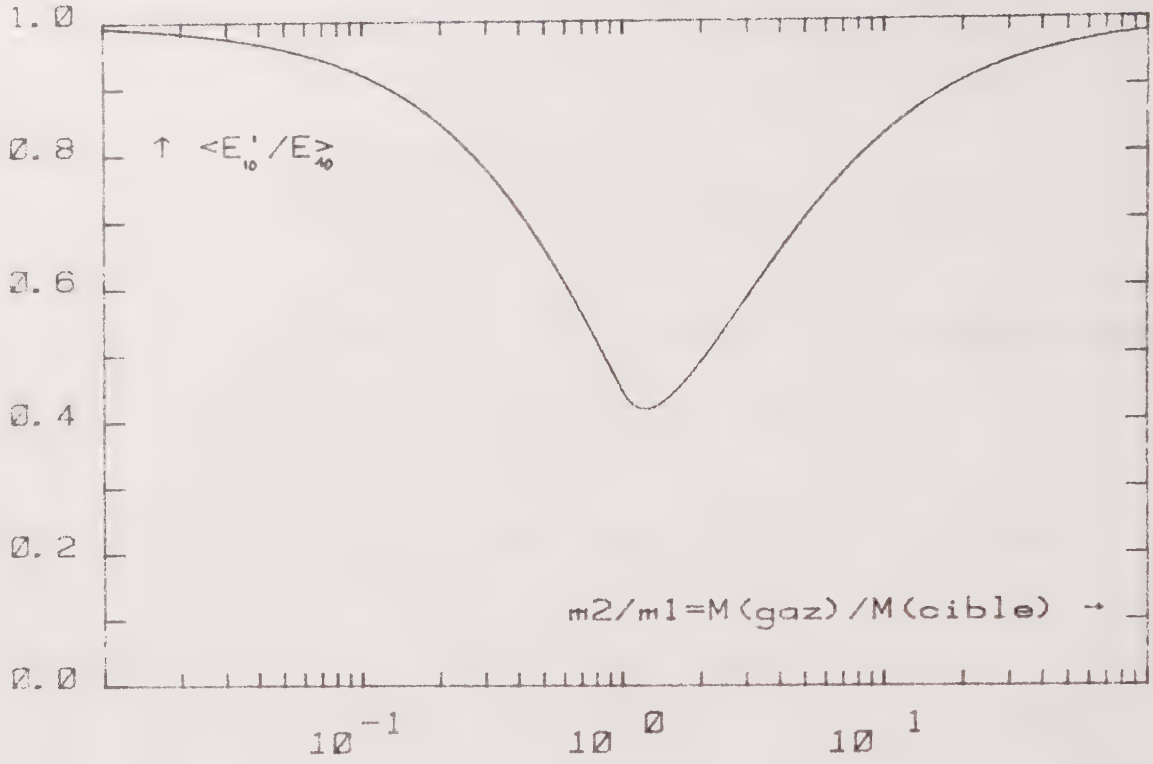


Fig. III.12 - Valeur moyenne de la fraction d'énergie restant après une collision

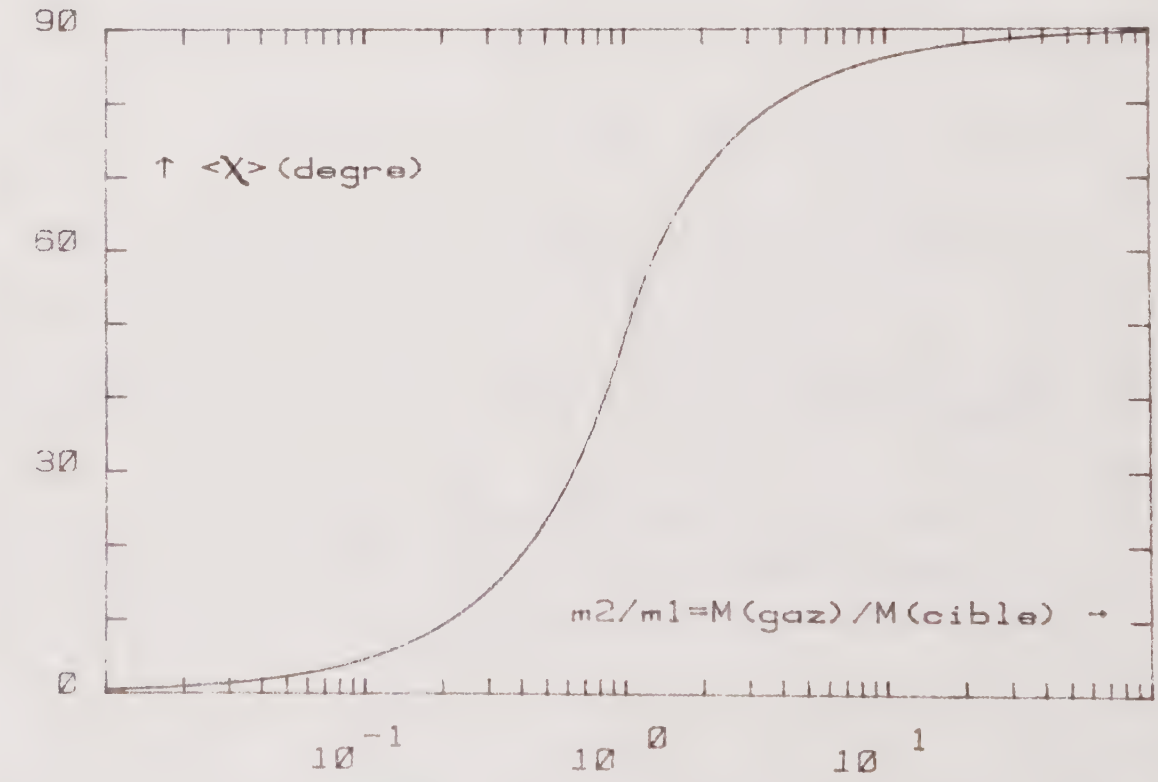


Fig. III.11 - Valeur moyenne de l'angle de diffusion d'un atome pulvérisé, pour différents gaz

Soit donc :

$$n = \frac{Ln\,(E_{i0}/E_g)}{|Ln\,R|} \qquad \text{III.35}$$

Nous avons tracé sur la figure III.13 le nombre de collisions nécessaire pour thermaliser un atome de silicium en fonction de son énergie de pulvérisation. Nous avons pris pour énergie moyenne du gaz E_g = 0,03 eV (T = 300 K).

Nous allons maintenant calculer quelle distance parcourt un atome pulvérisé avant d'être thermalisé. Plus exactement, nous cherchons la distance parcourue dans une direction perpendiculaire à la cible. Il est évident que pour cela, nous ne pouvons utiliser les expressions du libre parcours moyen λ (III.24) et de n (III.35) car ainsi que l'avons vu (Fig. III.11 ou Eq. III.32), l'atome pulvérisé est diffusé au cours d'un choc. Par exemple pour du Si et de l'Ar, l'angle de déflexion moyen est de 60° environ. Le parcours de l'atome est donc une ligne brisée. JEANS a calculé la vitesse v' d'un atome dans la direction de sa vitesse incidente après une collision. Il donne :

$$\frac{v'}{v} = \frac{1-m}{1+m} + \frac{2m}{1+m} \cdot \frac{Ln\left[(1+m)^{1/2} + m^{1/2}\right]}{4m^{3/2}(1+m)^{1/2}} + \frac{2m^4+5m^3+3m^2-m-1}{4m(1+m)^3} \qquad \text{III.36}$$

De la même façon qu'en III.35, le nombre de collisions requis pour réduire la vitesse initiale v_o d'un atome à la vitesse thermique v_g dans la direction initiale est donné par :

$$n' = \frac{Ln\,(v_o/v_g)}{|Ln\,(v'/v)|} = \frac{1}{2}\,\frac{Ln\,(E_o/E_g)}{|Ln\,(v'/v)|} \qquad \text{III.37}$$

Nous avons reporté ce nombre sur la figure III.13 en fonction de l'énergie de l'atome pulvérisé. Ce nombre ne représente pas le nombre réel de collisions.

Nous remarquons que l'atome de silicium sera thermalisé dans tous les cas bien avant qu'il ait fait une dizaine de collisions.

.../...

La distance parcourue perpendiculairement à la cible par un atome pulvérisé sera donnée par :

$$D = n'\lambda \qquad \text{III.38}$$

Puisque le libre parcours moyen d'un atome rapide est 1,414 fois plus élevé que le libre parcours moyen d'un atome thermalisé, nous prendrons pour calculer la distance parcourue une moyenne [WESTWOOD, 78] :

$$D = 1{,}25\ n'\lambda \qquad \text{III.39}$$

Nous avons tracé cette distance pour deux valeurs de E_o (10 et 100 eV) en fonction de la pression d'Argon dans l'enceinte : figure III.14. Nous voyons qu'au-dessus de 10^{-2} Torr, l'atome de silicium est thermalisé, au bout d'un parcours de 3 cm au maximum, la cinétique suit donc les lois de la diffusion. C'est un résultat important pour la suite où nous calculerons les cinétiques de réaction du silicium sur l'oxygène.

III.5. - REPARTITION THEORIQUE DE L'EPAISSEUR OBTENUE SUR LE SUBSTRAT EN FONCTION DE LA DISTANCE A LA CIBLE

III.5.1. - Hypothèse

Nous supposons que la répartition angulaire des particules éjectées suit la loi de Lambert, ce qui a déjà été vérifié dans d'autres expériences [COLLOBERT, 75]. Nous supposons de plus que les collisions dans le plasma n'induisent pas de déviation de trajectoire.

III.5.2. - Résultat

Le calcul complet est effectué dans l'annexe B et conduit à la formule suivante [COLLOBERT, CHOUAN, 78 a] :

$$\frac{E(\rho)}{E(0)} = \frac{R^2 + D^2}{2R^2} \cdot \left[\frac{R^2 - D^2 - \rho^2}{\left[(R^2 + D^2 + \rho^2)^2 - 4\rho^2 R^2 \right]^{1/2}} + 1 \right] \qquad \text{III.40}$$

où ρ est la distance à l'axe passant par le centre de la cible, R le rayon de celle-ci. D est la distance séparant la cible du substrat.

.../...

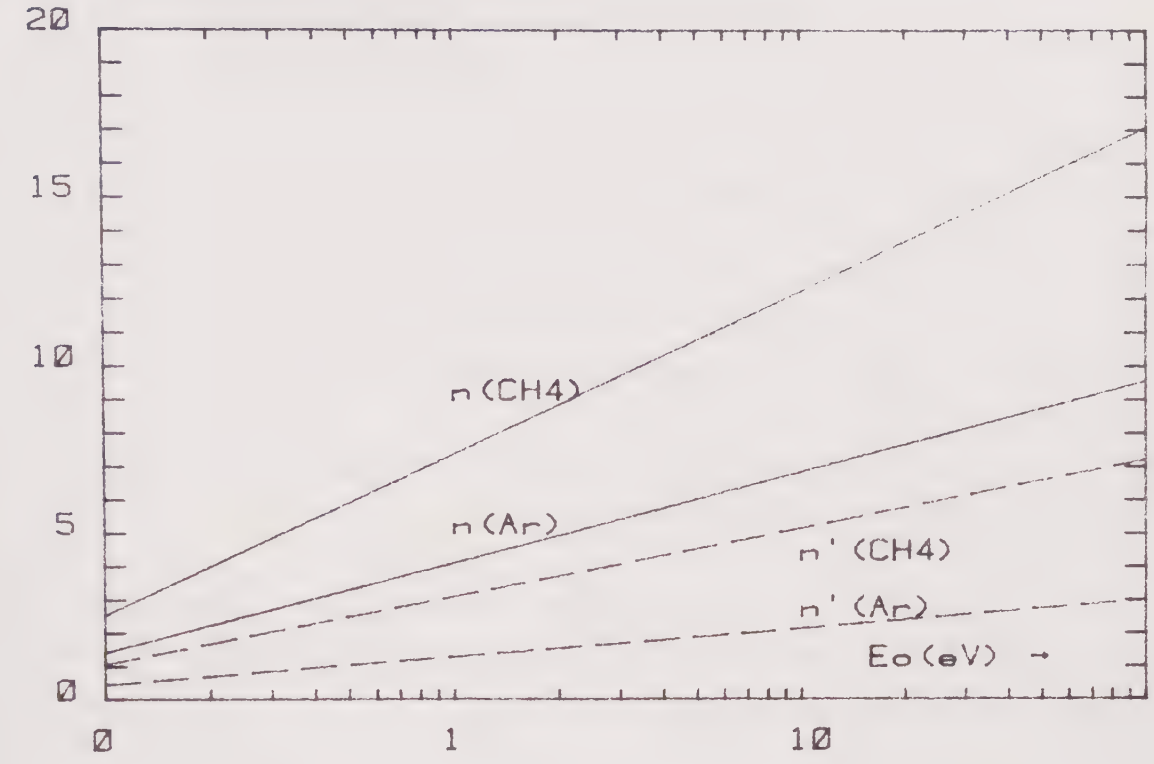


Fig. III.13 - Nombre de collisions nécessaire pour thermaliser un atome de Si d'énergie E_o, pour différentz gaz

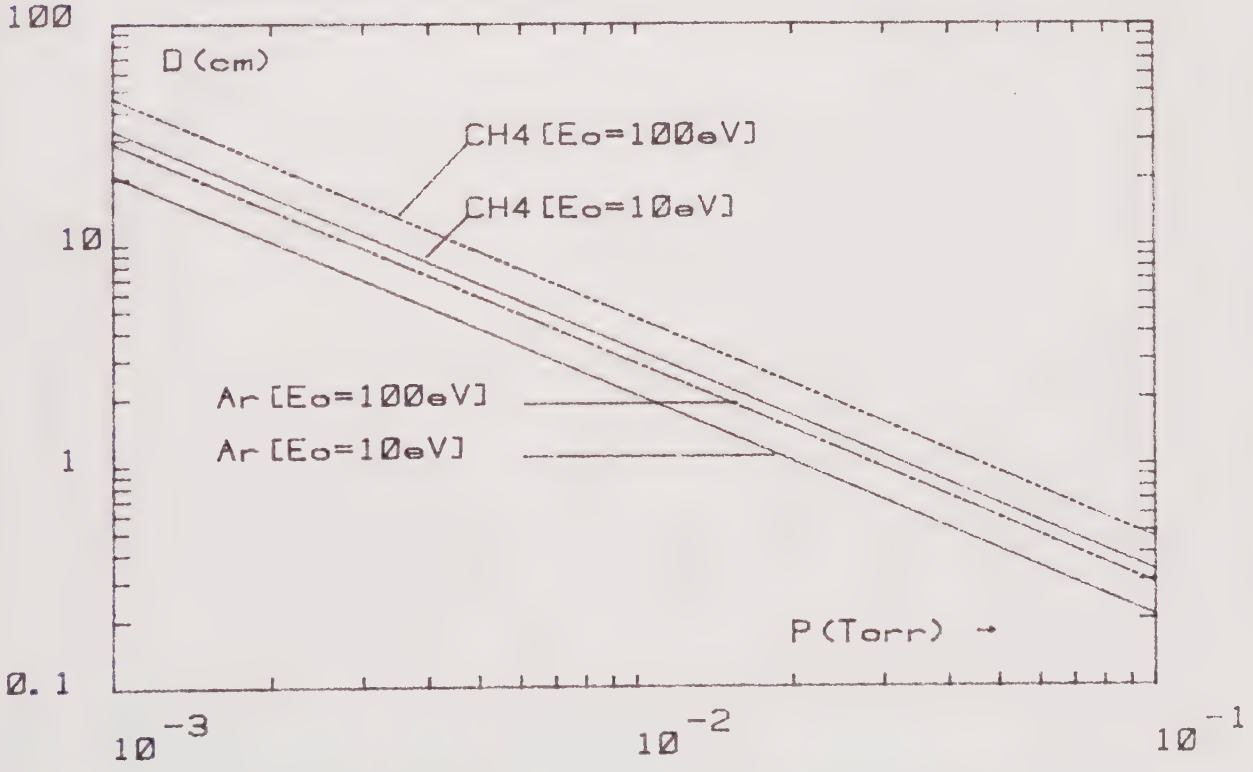


Fig. III.14 - Distance parcourue par un atome de Si d'énergie E_o avant d'être thermalisée, pour différents gaz

III.5.3. - Représentation graphique des résultats

Les variations de $E(\rho)/E(o)$ en fonction de ρ pour différentes valeurs de D/R sont représentées sur la figure III.15. Plusieurs remarques d'ordre pratique s'en dégagent :

- pour D/R = 0,1, l'uniformité de la couche est à mieux de 95 % si r/R ne dépasse pas 0,8. Pour cela, il faut noter que l'existence d'un espace sombre sur la cible impose une distance cible-substrat minimale.

- lorsque D/R croît jusqu'à 0,75, le dépôt est de moins en moins uniforme.

- au-delà de 0,75, le dépôt s'uniformise. Il faut remarquer qu'alors la vitesse de croissance de la couche devient de plus en plus faible puisqu'elle varie en $1/D^2$.

- ce calcul est mené dans l'hypothèse où les particules éjectées de la cible ne subissent pas d'interaction avec l'extérieur. Dans le cas où cette interaction a lieu, il faudrait alors tenir compte de la diffusion des particules pulvérisées avec le plasma.

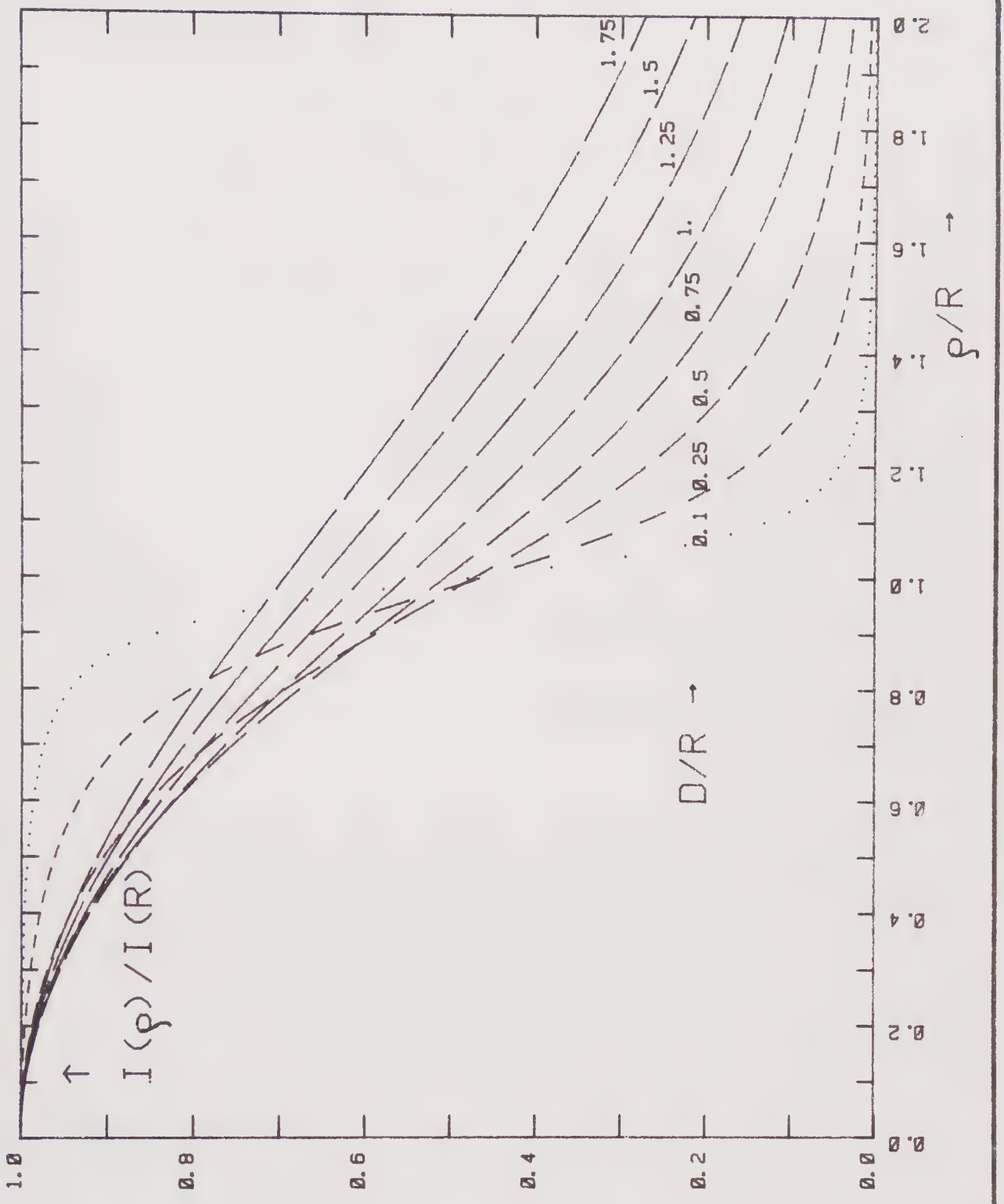


Fig. III.15 - Répartition de l'épaisseur obtenue sur le substrat pour différentes distances de celui-ci à la cible et pour des distances allant jusqu'à deux fois le rayon de la cible.

Une grandeur physique se définit bien plus exactement par une équation que par une mesure ; mais en procédant de la sorte on renonce au fond à connaître la signification propre de la grandeur en cause, tout en lui conservant son nom, ce qui entraîne facilement des imprécisions et des malentendus.

Max PLANCK

CHAPITRE IV - EMISSION D'IONS OU DE NEUTRES EXCITES PAR LA CIBLE

IV.1. - INTRODUCTION

Notre expérience est basée essentiellement sur la mesure de l'intensité d'émission des particules du plasma et en particulier de l'intensité d'émission des particules de Si pulvérisées. Il est donc important de savoir quels sont les mécanismes qui conduisent à l'excitation, voire l'ionisation des différents constituants de la décharge. Nous mettrons l'accent sur les phénomènes se déroulant au voisinage de la cible car comme nous le verrons, ils traduisent l'état de celle-ci. En effet, lors de l'étude de la pulvérisation du Si en atmosphère Ar + O_2, nous verrons que lorsque la cible est oxydée, l'intensité des raies Si est beaucoup plus grande que dans le cas où la cible est propre. Nous allons voir dans ce chapitre comment un tel phénomène peut s'expliquer.

Il existe un grand nombre de théories portant sur l'émission d'ions ou de neutres excités que nous avons débattu avec STEVEN DZIOBA de la BELL NORTHERN RESEARCH à OTTAWA. Nous allons ci-dessous examiner de manière critique quelques unes de ces théories.

Toute théorie sur l'émission d'ions ou de neutres devra répondre à un certain nombre de résultats expérimentaux que l'on retrouve fréquemment dans la littérature ou que nous avons nous-mêmes obtenus. On peut dégager 5 phénomènes :

a/ le rendement en ions positifs doit être inversement proportionnel à l'exponentielle de leur énergie d'ionisation à condition qu'ils soient pulvérisés à partir de la même matrice [ANDERSEN, HINTHORNE, 72].

b/ le rendement en ions positifs augmente en présence d'oxygène ou d'autres espèces électronégatives [SLODZIAN, HENNEQUIN, 66].

.../...

c/ Même si l'énergie des ions pulvérisés s'étend jusque dans le domaine des centaines d'eV, leur Fonction de Distribution en Energie (FDE) présente un maximum à basse énergie (5-10 eV) et l'essentiel des particules a une énergie inférieure à 10-20 eV.

d/ Le rendement en neutres excités présente le même type de décroissance exponentielle [MARTIN, Mc DONALD, 77], [GOOD et al., 78]. Néanmoins, des mesures récentes [TSONG, YUSUF, 78] ont montré que sa valeur absolue est beaucoup plus faible que pour les ions. Cela veut donc dire que le processus d'ionisation n'est pas la limite d'une distribution d'excitation qui serait du type de Boltzmann.

e/ Les neutres excités ont un rendement qui augmente avec l'oxygène de la même façon que pour les ions [VAN DER WEG, BIERMAN, 69]. Néanmoins, ils ne sont pas affectés par le Césium [THOMAS, KLUIZENUAAR, 76].

f/ L'oxygène augmente le rendement en ions négatifs [WILLIAMS, EVANS, 78].

IV.2. - RETOUR SUR LA PULVERISATION (QUALITATIF, MICROSCOPIQUE)

Nous avons déjà développé et utilisé les théories de SIGMUND et autres pour rendre compte de manière quantitative des phénomènes se déroulant sur et dans la cible (rendement de pulvérisation, distribution angulaire des particules pulvérisées). Il nous apparaît maintenant nécessaire de revenir sur le processus physique et d'en donner une description qualitative. Nous suivrons en cela la représentation de HARRISON, 78 (Cf. fig. IV.1).

L'ion primaire fait une collision avec au moins trois atomes de la surface simultanément, sinon l'ion fait un impact exactement à un point de symétrie de la surface et si ces collisions transfèrent beaucoup d'énergie au solide, il y a peu de moment cinétique transféré parallèlement à la surface : dans la représentation bidimensionnelle de la figure, l'atome 1 qui subit une collision de ce type tend à rentrer dans le solide. En revanche, lors de collisions faibles (à fort paramètre d'impact), peu d'énergie se trouve transférée, mais le moment cinétique

.../...

possède un vecteur parallèle à la surface important (atome n° 2). C'est ce type de collision qui provoque la pulvérisation. La figure b montre l'évolution du phénomène 10^{-13} sec. après l'impact. On remarquera que la majorité des atomes du site a été déplacée. La figure c montre ce qui s'est passé 10^{-10} sec. après l'impact lorsque les atomes relaxent vers leur position d'équilibre : l'ion primaire est implanté, l'atome 3 est pulvérisé (tous les 2 sont hors de la figure), l'atome 4 est interstitiel, l'atome 5 qui a commencé une cascade de collision focalisée laisse son site inoccupé. Si de telles séquences de collisions (ou focussons) peuvent contribuer largement aux dommages dans le massif, il est démontré théoriquement [HARRISON et al., 73] et expérimentalement [HOFER, 73] qu'elles sont relativement peu importantes en pulvérisation. En conclusion, il faut retenir que les chocs qui provoquent la pulvérisation sont de faible énergie, quelques dizaines à centaines d'eV, malgré la grande énergie des ions primaires. On comprend ainsi pourquoi les atomes pulvérisés ont une faible énergie d'autant plus que ceux-ci doivent passer la barrière due à la surface et qu'en plus ils subissent des collisions inélastiques.

Il est très important de remarquer que la dernière collision subie par l'atome pulvérisé l'est avec un atome de la surface et non avec l'ion primaire. Ainsi on doit s'attendre à ce que l'excitation et l'ionisation des particules pulvérisées soit contrôlées par les propriétés des atomes de surface et non par la nature de l'ion primaire.

IV.3. - STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA SURFACE LORS DE LA PULVERISATION

Beaucoup de modèles concernant l'émission de neutres ou d'ions font intervenir des concepts de structure de bande, de bande interdite. Ces structures sont toujours celles du matériau cristallin. Il apparaît, à ce point, nécessaire de revenir aux définitions de ces concepts.

La structure de bande résulte de la résolution de l'équation de Schroedinger dans un modèle périodique tri-dimensionnel. Le fait que la surface ait une périodicité bi-dimensionnelle donne lieu pour un matériau cristallin à des états de surface qui diffèrent généralement

.../...

des états du massif. Plus encore, il faut remarquer que le site de pulvérisation, avec plusieurs eV par atome, est plus amorphe que n'importe quel solide macroscopique. On voit sur la figure IV.1 que les distances entre atomes sont extrêmement variables, même à courte distance, plus encore que dans les matériaux amorphes où on considère généralement que seul l'ordre à grande distance est détruit et qu'à petite distance, les distances entre atomes sont voisines de celles du cristal. Une autre remarque va dans le même sens : à l'instant de la pulvérisation, la surface est hautement désorganisée avant qu'elle ne relaxe vers un état d'équilibre. C'est pourquoi il vaut mieux raisonner en termes de matériaux amorphes [MOTT, 75].

Cette non périodicité du site de pulvérisation fait que les électrons jusque là délocalisés dans la bande de valence ou la bande de conduction se trouvent en présence de centres fortement diffusants qui ont pour effet de les localiser sur des atomes individuels. L'amorphicité du matériau donne également lieu à des états, eux aussi localisés, qui ont des énergies (même pour des isolants) se trouvant dans ce qui serait la bande interdite. En d'autres termes, la densité d'états sur le site de l'impact peut être vue comme une quasi continuité d'états localisés ; la notion de bande interdite n'existe plus [WILLIAMS, 79].

IV.4.- EXCITATION DES PARTICULES PULVERISEES

IV.4.1. - Mesures expérimentales

Nous avons mesuré l'intensité de la raie 3905 Å du SiI et reporté ces mesures sur la figure IV.2, en fonction de la distance à la cible. Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à la signification physique de la décroissance de l'intensité lumineuse sur les 5 premiers mm. L'expérience ayant été réalisée en atmosphère d'argon pur.

Deux hypothèses se présentent pour expliquer cette décroissance.

Hypothèse 1 : Cette décroissance est due à la désexcitation naturelle du silicium éjecté sous forme excitée. La forme de cette décroissance ne dépend que de la nature du processus d'excitation, donc de l'interaction particule éjectée excitée-cible.

.../...

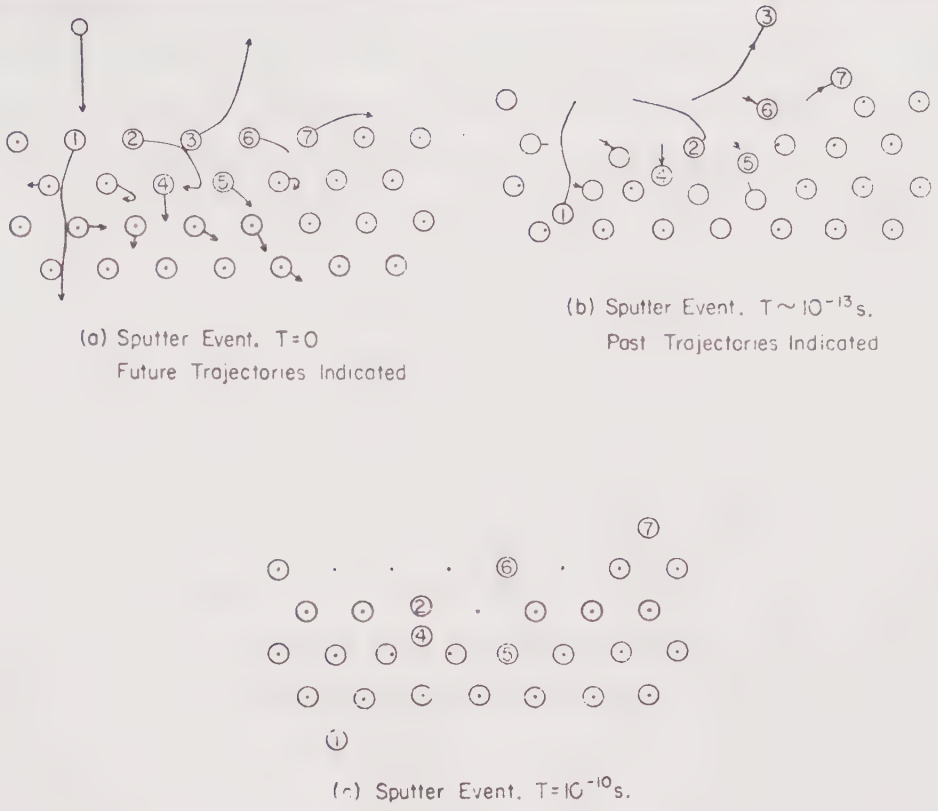


Fig. IV.1 - Cascade de collisions lors de la pulvérisation (tiré de WILLIAMS, 79)

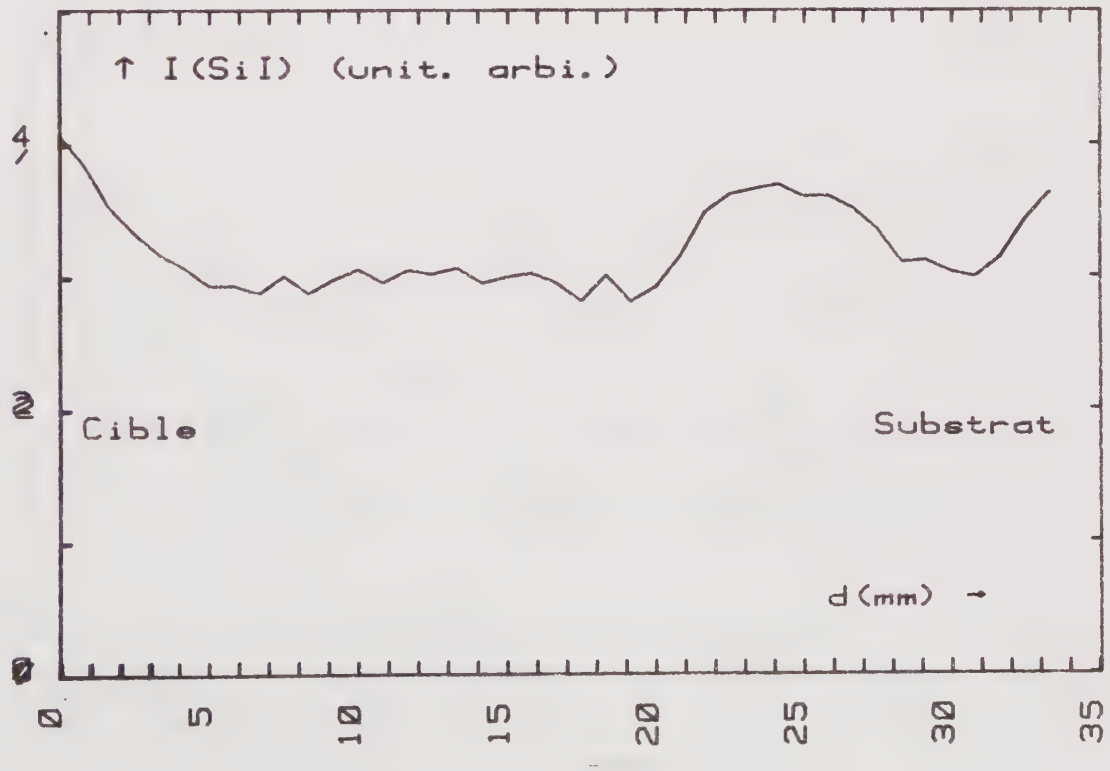


Fig. IV.2 - Evolution de l'intensité de SiI entre la cible et le substrat

Hypothèse 2 : Cette décroissance est due à la désexcitation du silicium sous l'effet des collisions avec les atomes du gaz, elle serait donc liée à la section efficace de quenching du niveau émetteur correspondant.

Dans ce paragraphe, nous allons développer l'hypothèse 1, en étudiant de quelle façon un atome pulvérisé est excité et de quelle façon il peut se désexciter, en négligeant les interactions possibles avec le plasma.

IV.4.2. - Discussion

Quel est donc le mécanisme qui provoque l'excitation ou l'ionisation des atomes pulvérisés ? Plusieurs modèles essayent de répondre à cette question ; certains discutent de l'excitation lorsque l'atome franchit la surface [SHROEER et al., 73, BLAISE, 73], mais comme on peut considérer que l'atome pulvérisé fait partie intégrante de la surface, le concept perd sa définition. D'autres modèles font intervenir la structure de bande de la surface, mais comme nous l'avons vu plus haut, cette notion n'est plus valable.

L'excitation peut se faire lors d'une collision par un mécanisme que nous allons développer et qui ne fait intervenir que les potentiels d'interaction interatomique. On ne comparera les collisions qui se produisent lors de la pulvérisation avec celles se produisant dans un gaz que sur certains points seulement. Il est évident que dans un gaz, la majorité des interactions se font à grand paramètre d'impact, ce qui conduit à des collisions élastiques. En revanche, dans un solide, du fait de la densité des atomes cible, un grand nombre de collisions se font à petit paramètre d'impact, une fraction non négligeable de l'énergie incidente peut se trouver dirigée le long de l'axe inter-nucléaire projectile-cible. Ces deux atomes se rapprochent donc l'un de l'autre.

L'énergie potentielle d'interaction est donc représentée par la partie répulsive de la courbe d'énergie potentielle relative à ces deux atomes (par définition). On peut montrer, comme cela a d'abord été discuté par HUND, 27, puis par MULLIKEN, 28, que cette courbe de potentiel peut en croiser d'autres, alors que normalement ce croisement est interdit pour des courbes de même symétrie [LANDAU, LIFSCHITZ, 71]. Pour une étude plus complète du potentiel d'interaction

.../...

entre deux atomes lors d'une collision, on se reportera à l'Annexe D. Le couplage entre les deux états représentés par ces courbes de potentiel peut être suffisamment fort pour qu'au point de croisement une transition électronique se produise (interaction diabatique). Ce croisement des courbes de potentiel se produit plus fréquemment dans les solides que dans les gaz du fait de la proximité des atomes.

Ce modèle pour l'excitation prédit bien la formation d'ions Silicium multichargés lorsque ceux-ci sont en présence d'Oxygène [JOYES, 72] car il permet de démontrer que la probabilité d'enlever des électrons des couches profondes diminue. Il apparaît de plus que les processus d'excitation sont des processus à seuil car la probabilité d'excitation est nulle tant que le point de croisement n'est pas atteint. Un autre aspect de ce modèle est que l'excitation est un processus inhérent à l'éjection, puisqu'il est uniquement collisionnel, et que dans ce cas l'ionisation est incluse dans le terme excitation. Cette ionisation peut se faire par excitation multiple d'électrons périphériques suivie d'auto-ionisation, ou par création d'un trou profond suivie de désexcitation Auger, ou encore directement par excitation jusqu'au continu.

IV.5. - DESEXCITATION

Lorsqu'un atome quitte la surface, il peut continuer à interagir avec celle-ci, de l'énergie et des charges peuvent alors être échangées avec pour conséquence une désexcitation non radiative de la particule pulvérisée. Cette transition non radiative peut s'effectuer de deux façons, toutes deux résonnantes [COBAS, LAMB, 44, HAGSTRUM, 54].

- effet tunnel d'un électron entre deux états de même énergie

- effet Auger où un électron est transféré sur un état d'énergie inférieur, la différence d'énergie étant fournie à un deuxième électron.

Ces processus ont s'effectuent dans des temps de 10^{-19} sec et 10^{-15} sec [HAGSTRUM, 54], par conséquent, la probabilité de désexcitation radiative suit une loi de la forme :

$$P = \exp\left(-\frac{A}{a\,v}\right)$$

avec $A = 10^{14}$-10^{15} sec^{-1}, $a = 2\ 10^{8}$ cm^{-1} [WHITE et al., 75, VAN DER WEG, BIERMAN, 69], v est la vitesse d'éjection de la particule.

.../...

Lorsqu'il y a compétition entre désexcitation radiative et non radiative, on peut espérer ne détecter que les particules rapides. Ceci donduit alors à diminuer l'intensité optique [WHITE, TOLK, 71, TERZIC, PEROVIC, 70, TOLK et al., 73] et à élargir le profil de la raie d'émission. Nous avons observé ce phénomène dans des mélanges Ar + O_2 lors de la pulvérisation d'une cible de Silicium [COLLOBERT, CHOUAN, 80].

IV.6. - EMISSION D'IONS, EFFET DES ESPECES REACTIVES

SLODZIAN, HENNEQUIN, 66, BROCHARD et SLODZIAN, 71, ont proposé un modèle intéressant qui est devenu ce qu'il est convenu d'appeler le modèle "bond-breaking" : il s'agit de "l'émission chimique" qui s'applique aux solides ioniques "suivant lequel la particule est expulsée à partir d'une position où elle existe naturellement à l'état d'ion sans que des électrons viennent la neutraliser à la sortie".

Dans certains modèles, on fait intervenir une barrière de potentiel à la surface afin de traduire l'effet de l'oxygène. L'oxygène augmente le travail de sortie et empêche la neutralisation des ions par des électrons thermoioniquement émis à travers cette barrière de potentiel. Néanmoins, et les spectroscopistes de masse le savent bien depuis longtemps [DIETZ et SHEFFIELD, 75], on peut montrer que le travail de sortie n'est pas relié directement au rendement électronique, puisque, par exemple, les électrodes à oxydes sont utilisées couramment comme multiplicateur d'électrons dans les convertisseurs ion-électron. Un autre argument mis en avant par WILLIAMS, 79, et qui va à l'encontre des modèles basés sur la présence d'une barrière de potentiel, est que pour qu'un électron du continuum puisse neutraliser un ion dans la phase gazeuse, il doit subir un attachement radiatif. En d'autres termes, l'énergie correspond à l'état final occupé par l'électron sur l'ion doit se retrouver sous forme de photon. Or le temps mis par un électron de 1 eV pour parcourir un diamètre atomique est de 10^{-16} sec, alors que la durée typique d'une transition radiative est de 10^{-8} sec. La probabilité d'attachement est de 10^{-8}, extrêmement faible.

D'autres modèles faisant intervenir la structure de bande du matériau pulvérisé ont été développés [VAN DER WEG, BIERMAN, 69], mais il existe des objections à la fois théoriques et expérimentales concernant

.../...

leur validité. Objections théoriques : on a vu précédemment que la notion de bande ne convient pas pour l'endroit très perturbé d'où l'atome pulvérisé est issu. Et même si cette notion avait un sens, il faudrait savoir quelle est la structure microscopique d'une surface oxydée. Savoir par exemple si l'oxygène se trouve sous forme précipitée (oxydes) ou dispersée (sous forme d'atomes) et comment la structure électronique varie dans chacun des cas. Pour les objections expérimentales, on peut remarquer que des électrons situés juste au-dessus de la bande de conduction seront détachés, ce qui conduirait à la formation d'un ion, alors que ceux dont l'énergie se trouverait en dessous de la bande de conduction ne le seront pas. Dans le même temps, des ions dont l'état d'excitation aura une énergie juste au-dessus de la bande de valence auront une forte probabilité d'être émis alors qu'ils seront neutralisés si leur état d'énergie est en dessous de la bande de valence. En fait, si on trace dans un repère semi-logarithmique, en fonction du potentiel d'ionisation, le rendement en ions positifs issus d'une même matrice (verre par exemple), on trouve une ligne droite qui descend jusqu'à un potentiel d'ionisation de 13 eV [MORGAN, WERNER, 77, MORGAN , WERNER, 78] alors que le bord de la bande de valence est aux alentours de 9-10 eV (on trouve le même type de courbe pour des niveaux d'excitation [MARTIN, Mc DONALD, 77]). L'expérience la plus probante, allant à l'encontre de ces modèles basés sur les structures de bande, a été faite par THOMAS et DE KLUIZENAAR, 76 : en vaporisant du Césium sur du Cuivre, ces auteurs ont pu faire monter le niveau de Fermi, c'est-à-dire diminuer le travail de sortie, au-dessus de n'importe quel niveau d'excitation, arbitrairement choisi, de l'atome de Cu. La théorie basée sur la structure de bande prévoit une forte augmentation du rendement photonique ; or il n'est pas observé de variation, ce qui jette un doute sérieux sur la validité de cette théorie.

IV.7. - MODÈLE BASE SUR LA POLARISATION DE LA SURFACE

Les théories précédentes ne pouvant pas expliquer pourquoi la présence d'oxygène augmentait à la fois le rendement en Si^+ et en Si^- [MORABITO et al., 73], WILLIAMS, 78, a proposé une théorie qui en rend compte. Il suppose qu'une surface soumise à un bombardement peut accomoder l'oxygène selon deux sites microscopiquement différents. L'oxygène peut être absorbé au-dessus de la surface ou en dessous de celle-ci.

.../...

Comme beaucoup de matériaux étudiés sont moins électronégatifs que l'oxygène, les dipoles ainsi créés augmentent la barrière de potentiel (pour l'émission d'électrons) lorsque l'oxygène se trouve au-dessus de la surface, et la diminue lorsque l'oxygène est en dessous de la surface. Le mécanisme provoquant le changement du rendement en photons a été discuté ultérieurement par WILLIAMS, 79, et sera exposé ci-dessous dans le paragraphe "excitation de surface" : l'augmentation de la barrière de potentiel est équivalente à la diminution du potentiel d'ionisation d'un atome situé en dehors de la surface et on démontre qu'alors les rendements en photons varieront exponentiellement avec le potentiel d'ionisation.

Il ne faut pas confondre ce modèle avec le "bond breaking" même si la polarisation y intervient aussi. En effet, dans le "bond breaking" c'est l'atome lié à l'oxygène qui voit sa probabilité d'ionisation augmenter alors que dans le modèle présent la paire polaire oxygène-cation forme un site influençant la probabilité d'ionisation d'un troisième atome.

IV.8. - MODELE BASE SUR LES ELECTRONS SECONDAIRES

Un modèle basé sur les électrons secondaires a été proposé par COLES en 1979. Selon lui les électrons secondaires font des collisions avec les atomes pulvérisés à l'extérieur du solide. C'est un modèle analogue que nous avions proposé indépendamment à la même date [CHOUAN et al., 79]. De ce modèle, on peut obtenir l'explication de l'expression de Bolzmann pour le rendement photonique en fonction du potentiel d'ionisation proposé par ANDERSEN, 69, et développé par STORMS et al.,77, en supposant que la distribution des électrons secondaires est maxwellienne. ANDERSEN ne suppose pas explicitement que ces électrons secondaires sont d'origine thermique (et l'on sait que ces électrons secondaires résultent de collisions inélastiques dans le solide), mais pour expliquer les phénomènes observés, il faut non seulement qu'ils aient une distribution maxwellienne, mais de plus que tous ceux qui ont une énergie supérieure au potentiel d'ionisation aien même probabilité d'ioniser un atome pulvérisé. Comme la distribution des électrons, dans ces expériences, décroît rapidement au-dessus

.../...

de quelques eV, seuls les électrons ayant une énergie voisine du seuil contribueront à l'ionisation. Or on sait qu'au voisinage du seuil d'ionisation, la section efficace d'ionisation varie comme E^{n-1} où n est le nombre d'électrons quittant le lieu de collision [GIESSNER, MEISELS, 70, WANNIER, 53]. Le modèle peut donc expliquer l'excitation (n = 1, section efficace en marche d'escalier), mais pas l'ionisation.

IV.9. - MODELE BASE SUR LA NOTION D'EXCITATION LOCALISEE A LA SURFACE

C'est le modèle proposé par WILLIAMS, 79, qui postule que l'état de charge d'un atome pulvérisé dépend de l'état d'excitation du site de pulvérisation. L'atome pulvérisé interagit électroniquement avec le site, lors de son départ via des processus d'échanges résonnants. A une certaine distance, cette interaction cesse. La probabilité qu'un atome soit excité sur un certain niveau est alors égale à la probabilité que le niveau de même énergie de la surface soit occupé au moment où l'interaction cesse. Comme nous l'avons proposé plus haut, le site possède un continuum de niveaux, qu'il soit métallique ou isolant. La distribution d'énergie électronique dans la surface est traitée par la statistique de Fermi-Dirac. On trouve ainsi que le rendement en ion suit la loi d'Andersen, mais si on postule un équilibre thermodynamique entre les électrons du site, on ne postule pas pour autant une origine thermique pour les électrons secondaires émis.

Pour l'excitation de neutres, on peut utiliser la même théorie, mais en faisant intervenir deux électrons.

Si ΔE est l'énergie d'excitation d'un atome pulvérisé, il y a transfert d'un électron de l'atome neutre sur l'état fondamental I vers la surface, et transfert simultané d'un électron de la surface d'énergie $I-\Delta E$ sur un niveau de l'atome (fig. IV.3).

La probabilité du processus est liée à la probabilité de trouver dans le solide un niveau libre correspondant à l'énergie I et à la probabilité de trouver un niveau d'énergie $I-\Delta E$ rempli (E_T est le travail de sortie pour un métal ou bien le bord de la bande de valence pour un isolant ou un semi-conducteur).

En calculant la probabilité globale que les deux processus

.../...

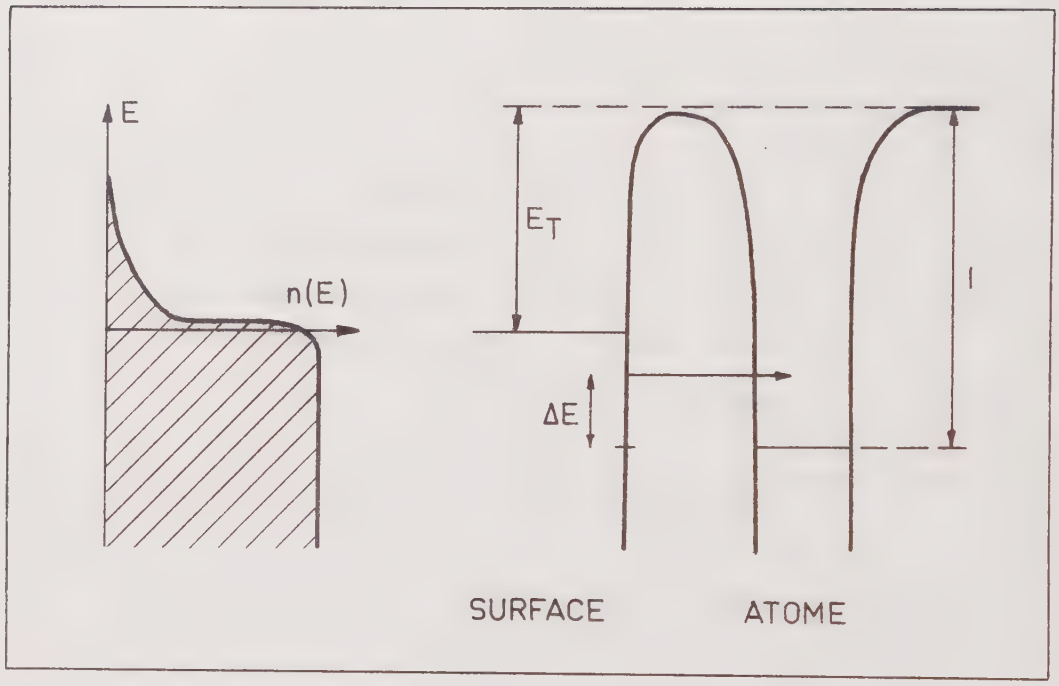


Fig. IV.3 - Modèle d'excitation d'un atome liée à l'excitation de la surface

précédents soient réalisés, on trouve une loi de la forme $n^*/n_o \propto \exp(-\Delta E/kT_e)$.

Ce modèle explique aussi pourquoi l'oxygène augmente le rendement photonique. Il suffit d'examiner le temps de relaxation électronique du site de pulvérisation. Pour un métal, ce temps est très rapide (10^{-15} sec au moins) ; pour un isolant la désexcitation d'un électron excité à travers le gap est extrêmement lente en comparaison (10^{-6} sec). Lors de la pulvérisation d'un isolant, si la notion de gap n'existe plus, il est néanmoins peu probable que la désexcitation soit aussi rapide que pour un métal car il a été démontré [WILLIAMS, EVANS, 78] que l'oxygène forme des précipités d'oxydes plutôt que de rester dispersé et ceci même à des très faibles concentrations. WILLIAMS suggère que l'augmentation du temps de relaxation est liée à la création de ces précipités, si bien que l'atome pulvérisé interagit, au moment où il quitte la surface, avec une zone encore très excitée, plus que dans le cas où la surface serait métallique et propre.

Les uns disent que c'est un caillou, les autres que c'est un oiseau.
En effet, c'est un oeuf.

Lanza Del Vasto

CHAPITRE V - MESURES ELECTRONIQUES

V.1. - EXPERIENCE

V.1.1. - But

Notre but était de mesurer la température électronique et la densité électronique. Compte tenu de l'historique du laboratoire, il était logique d'utiliser des sondes à résonances. En effet, ces sondes peuvent être utilisées pour des fréquences allant de $f_{pi} = \left(\frac{n_i q_i}{\varepsilon_0 m_i}\right)^{1/2}$ jusqu'à $f_{pe} = \left(\frac{n_e q_e}{\varepsilon_0 m_e}\right)^{1/2}$. D'habitude on travaille autour de f_{pe}, les résonances y étant plus marquées.

Ces sondes utilisent le fait qu'autour de f_{pe}, on peut exciter des ondes de matière appelées ondes électrostatiques longitudinales et qu'alors l'impédance de l'ensemble sonde + plasma change de valeur rapidement. Le problème consiste alors à mesurer de faibles impédances, l'impédance à vide de la sonde (sphérique) étant de 0,6 pF.

Pour la mesure, nous avons utilisé un banc de réflectométrie mis au point et utilisé au laboratoire par MM. J.P. TREGUIER et D. HENRY (1974 par exemple).

V.1.2. - Méthode

La caractéristique impédance-fréquence est mesurée sur un banc de réflectométrie dont le schéma de principe est représenté sur la figure V.1.

Le signal servant à la mesure est issu d'un wobulateur 10 MHz - 1 GHz atténué de 20 dB et superposé au potentiel continu de la sonde (potentiel flottant). Un filtre passe haut (50 MHz) isole le système de mesure de cette tension continue.

.../...

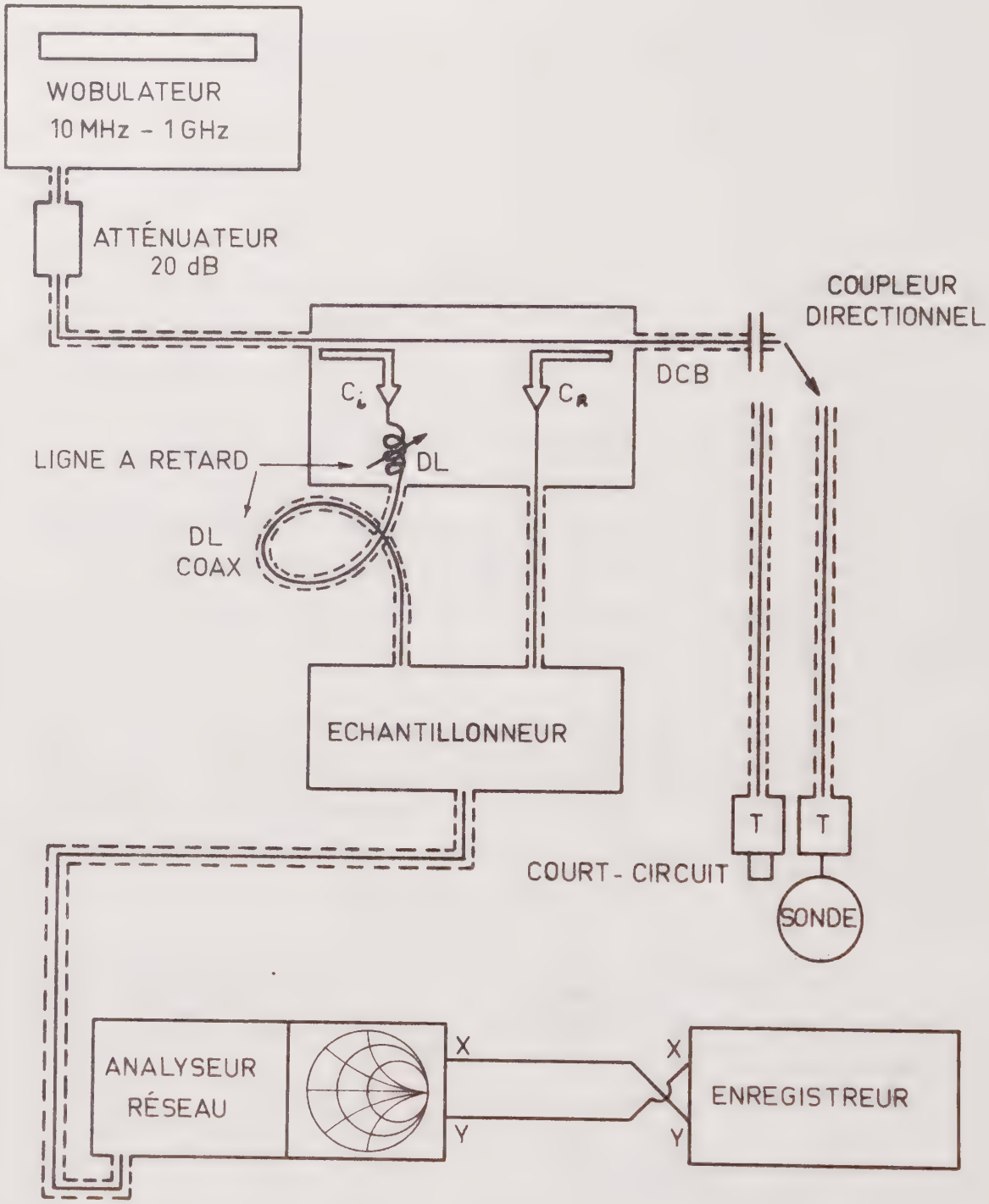


Fig. V.1 - Banc de réflectométrie utilisé pour les mesures d'impédance des sondes sphériques

Le signal réfléchi par la sonde passe pour un coupleur directionnel C_R atténuant de 20 dB avant d'entrer dans un échantillonneur à 20 MHz. Le signal incident, couplé de la même façon, voit sa longueur de propagation ajustée par une ligne à retard (DL COAX) de façon à rendre égales les longueurs parcourues par les deux signaux. L'ajustement fin se fait grâce à une ligne à retard à air (DL) placée dans le réflectomètre.

Les signaux issus de l'échantillonneur sont alors comparés en phase et en amplitude par l'analyseur de réseau. Le coefficient de réflection est alors affiché sur un écran où une abaque de Smith permet de lire les parties réelles et imaginaires de l'impédance. Pour plus de précision, l'analyseur de réseau dispose de sorties permettant de recopier l'écran sur une table X-Y.

Si on porte la partie imaginaire et la partie réelle de Z sur un graphe comme celui de la figure V.2, on peut en déduire :

- la fréquence plasma car le maximum de Re [Z] est à 0,9 f_p
- la température électronique par la position de l'intersection de Im [Z] avec l'abscisse ainsi que la valeur asymptotique de Im [Z] quand f tend vers 0.

V.1.3. - Résultats

Dans des conditions de décharge habituelles, on obtient les résultats suivants :

. $n_e \sim 10^{10} - 10^{11}$ cm^{-3} augmentant avec la puissance

. $T_e \sim$ 5 eV ne variant pas dans la limite de la précision de la mesure

V.1.4. - Conclusions

Ces résultats vont permettre de situer le plasma de pulvérisation par rapport aux autres plasmas et de voir qu'ils appartiennent à ce qu'il est habituel d'appeler plasmas intermédiaires. Nous allons examiner plus en détail cette question dans le paragraphe suivant.

.../...

V.2. - DISCUSSION : PARAMETRES ASSOCIES AU PLASMA DE PULVERISATION

V.2.1. - Domaine d'existence des plasmas intermédiaires

Il est couramment admis que les plasmas utilisés pour la pulvérisation d'une cible sont des plasmas faiblement ionisés.

Nous allons montrer que cet a priori n'est pas justifié.

Les plasmas faiblement ionisés sont décrits avec l'hypothèse que les interactions électrons-électrons sont négligeables devant les interactions électrons-neutres, ce que l'on peut écrire :

$$\nu_{e.e} \ll (m_e/m_o)\nu_1 \ll \nu_1 \qquad \text{V.1}$$

ν_1 étant la notation habituelle de fréquence de collision pour les échanges de quantité de mouvement (électron-neutre). Plus exactement, ν_1 est la fréquence de relaxation des anisotropies de courant électronique . $(m_e/m_o)\nu_1$ représente la fréquence de relaxation de la partie isotrope de la fonction de distribution électronique. Autrement dit, les variations sous l'effet des collisions de la partie isotrope de la fonction de distribution sont m_o/m_e fois plus lentes que celles de la partie anisotrope. S'il est possible de calculer ν_1 théoriquement, il est plus facile de la déduire des données expérimentales de la section efficace pour le transport de la quantité de mouvement σ_1 (fig. V.3). ν_1 est reliée à σ_1 par la relation de définition :

$$\nu_1 = n_o \sigma_1 v_e \qquad \text{V.2}$$

v_e étant la vitesse des électrons.

n_o peut s'écrire en unités pratiques :

$$n_o(cm^{-3}) = 10^{19} \cdot P(Torr) / T_o(K) \qquad \text{V.3}$$

v_e est relié à la température électronique T_e par la relation :

$$v_e = \left(\frac{2kT_e}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2e\,T_e(eV)}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{nksa} \qquad \text{V.4}$$

soit $$\nu_1 = 10^{21} \cdot \sigma_1(cm^{-2}) \cdot \frac{P(Torr)}{T_o(K)} \cdot \left(\frac{2e\,T_e(eV)}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{V.5}$$

.../.

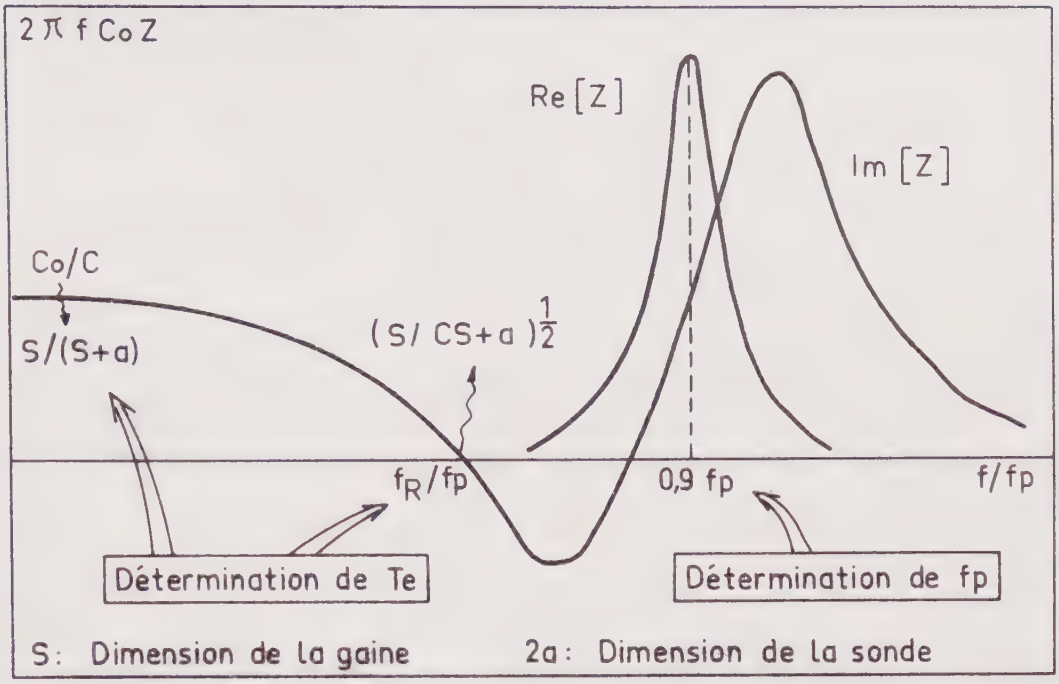
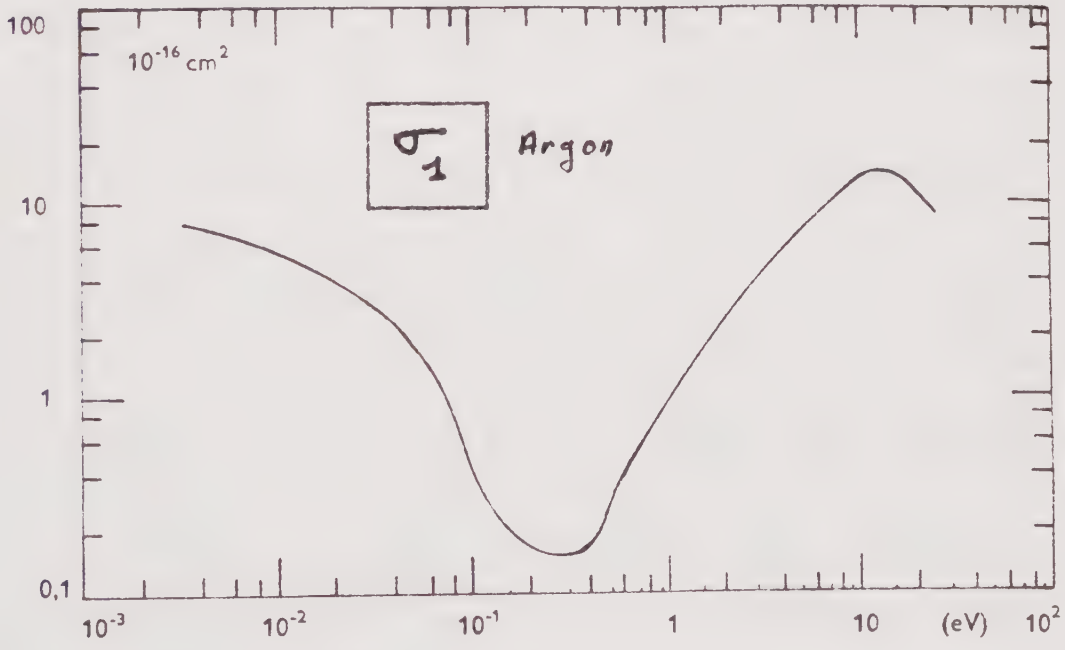


Fig. V.2 - Résultats d'une mesure d'impédance



L. S. FROST, A. V. PHELPS, *Phys. Rev.*, *136*, A 1538, 1964.

Fig. V.3 - Section efficace pour le transfert de la quantité de mouvement

Pour calculer l'intervalle de variation de ν_1, nous prendrons $2.10^{-3} < P < 2.10^{-2}$ Torr et $2 < Te < 5$ eV , ce qui nous donne :

$$3,6.10^{-6} < \nu_1 < 5,6.10^{-7} \qquad \text{V.6}$$

Nous en déduisons l'inégalité suivante :

$$4.10^{1} < \frac{m_e}{m_o}\nu_1 < 7.10^{2} \qquad \text{V.7}$$

Pour comparer ν_1 à ν_{ee} afin de vérifier l'inégalité (V.1), il est nécessaire de calculer ν_{ee}. Ce que nous ferons d'après Delcroix (chap. 17) :

$$\nu_{ee} = 4\pi . n_e . \overline{v_e} . P_o^2 . Ln\left(\frac{\lambda_D}{P_o}\right) \qquad \text{MKS} \qquad \text{V.8}$$

avec :

$$P_o = \frac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{m_e \overline{v_e}^2} \qquad \text{paramètre d'impact moyen e-e} \qquad \text{V.9}$$

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_e q_e^2}\right)^{1/2} \qquad \text{Longueur de Debye} \qquad \text{V.10}$$

$Ln(\lambda_D/P_o)$ est appelé logarithme coulombien. Il traduit l'importance des chocs coulombiens lointains.

En explicitant chacun des termes, on trouve :

$$\nu_{ee} = \frac{\sqrt{2}}{16} \cdot \frac{n_e q_e^4}{\pi \varepsilon_0^2 (kT_e)^{3/2} m^{1/2}} . Ln\left[\frac{8\pi}{\sqrt{n_e}} \cdot \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{q_e^2}\right)^{3/2}\right] \qquad \text{MKSA} \qquad \text{V.11}$$

ce qui donne numériquement :

$$\nu_{ee} = 4,84.10^{-6} . \frac{n_e}{T_e^{3/2}} . Ln\left[8,28.10^{6} . \frac{T_e^{3/2}}{n_e^{1/2}}\right] \qquad \text{MKSA} \qquad \text{V.12}$$

soit encore en unités pratiques :

$$\nu_{ee} = 3,87.10^{-6} . \frac{n_e(cm^{-3})}{T_e(ev)^{3/2}} . Ln\left[1,03.10^{10} . \frac{T_e(ev)^{3/2}}{n_e(cm^{-3})^{1/2}}\right] \qquad \text{V.13}$$

.../...

Dans les expériences de pulvérisation, nous avons :

$$2 < T_e < 5 \text{ eV}$$

$$10^8 < n_e < 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

ce qui nous conduit à :

$$6.10^2 < \nu_{ee} < 1,5.10^6 \qquad \text{V.14}$$

D'autre part, la pulsation de l'excitation haute fréquence (ω) est de l'ordre de $9\ 10^7$.

Des expressions, V.6, V.7, V.14, nous en déduisons :

$$\frac{m_e}{m_o} \nu_1 \ll \nu_{ee} \ll \nu_1 \ll \omega \qquad \text{V.15}$$

La relation (V.1) n'est donc jamais satisfaite. Le plasma est ce que l'on appelle un "plasma intermédiaire".

La première inégalité signifie que la relaxation de la partie isotrope de la fonction de distribution des électrons est gouvernée par les collisions e-e. Il y a équilibre thermique des électrons entre eux, mais leur énergie totale reste constante. Te est donc imposé par les collisions e-o. La dernière inégalité ($\nu_1 < \omega$) signifie que la distribution électronique comporte des termes oscillants non maxwelliens. La relation $\nu_{ee} \ll \nu_1$ signifie que la relaxation des anisotropies est gouvernée par les collisions e-o.

Nous allons voir que ces inégalités nous permettront de calculer la température électronique ; mais auparavant, nous allons préciser le domaine d'existence des plasmas intermédiaires.

Pour ce faire, nous pouvons tracer dans un diagramme de coordonnées n_e/n_o, T_e les deux courbes $\nu_{ee} = \nu_1$ et $\nu_{ee} = (m_e/m_o)\nu_1$

de (V.2), nous déduisons :

$$\nu_1 (\text{sec}^{-1}) = 5,96.10^{-9} . n_o (\text{cm}^{-3}) . \sigma_i (10^{-16} \text{cm}^2) . \overline{T_e}^{1/2} (\text{eV}) \qquad \text{V.16}$$

.../...

en égalant ν_1 donné par (V.16) et ν_{ee} donné par (V.13), nous trouvons :

$$\frac{n_e}{n_o} = 6{,}69 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\sigma_i \, T_e^{\,2}}{lg\left(1{,}03 \cdot 10^{10} \cdot \frac{T_e^{\,3/2}}{n_e^{\,1/2}}\right)} \qquad \text{V.17}$$

en remarquant que le log varie de 4,5 pour $n_e = 10^{11}$ et $T_e = 1$ à 7,2 pour $n_e = 10^8$, $T_e = 6$, en le posant égal à 6, on trouve alors :

$$n_e / n_o = 10^{-4} \cdot \sigma_i \cdot T_e^{\,2} \qquad \text{V.18}$$

ce qui conduit à la figure V.4 où nous avons indiqué le domaine du graphe occupé par les plasmas de pulvérisation H.F.

V.2.2. - Calcul de la température électronique

On écrira que la perte d'énergie cinétique du gaz d'électrons due aux collisions e-e est égale au gain d'énergie par effet Joule.

On supposera que les sections efficaces trouvées dans la littérature sont bien des sections efficaces élastiques et, de plus, on supposera que les fonctions de distributions électroniques sont maxwelliennes (or on sait que cette dernière hypothèse est sujette à caution dans les gaz moléculaires du fait des possibilités de transferts résonnants entre états excités atomiques et états vibrationnellement excités moléculaires).

Soit U_e l'énergie contenue dans un cm^3 de gaz électronique [DELCROIX, 63] :

$$U_e = \int_0^\infty \frac{1}{2} \, m_e \, v_e^{\,2} \cdot \alpha_{oo} \cdot 4\pi \, v_e^{\,2} \cdot dv_e \qquad \text{V.19}$$

α_{oo} étant la fonction de distribution des électrons que l'on supposera maxwellienne.

La variation de U_e due aux collisions élastiques s'obtiendra à partir de la formule de Chapman et Cowling :

$$\frac{d\alpha_{oo}}{dt} = \frac{m_e}{m_o} \cdot \frac{1}{v_e^{\,2}} \cdot \frac{d}{dv_e}\left[\nu_1 \, v_e^{\,3}\left(\alpha_{oo} + \frac{kT_o}{m_e v_e} \cdot \frac{\partial \alpha_{oo}}{\partial v_e}\right)\right] \qquad \text{V.20}$$

.../...

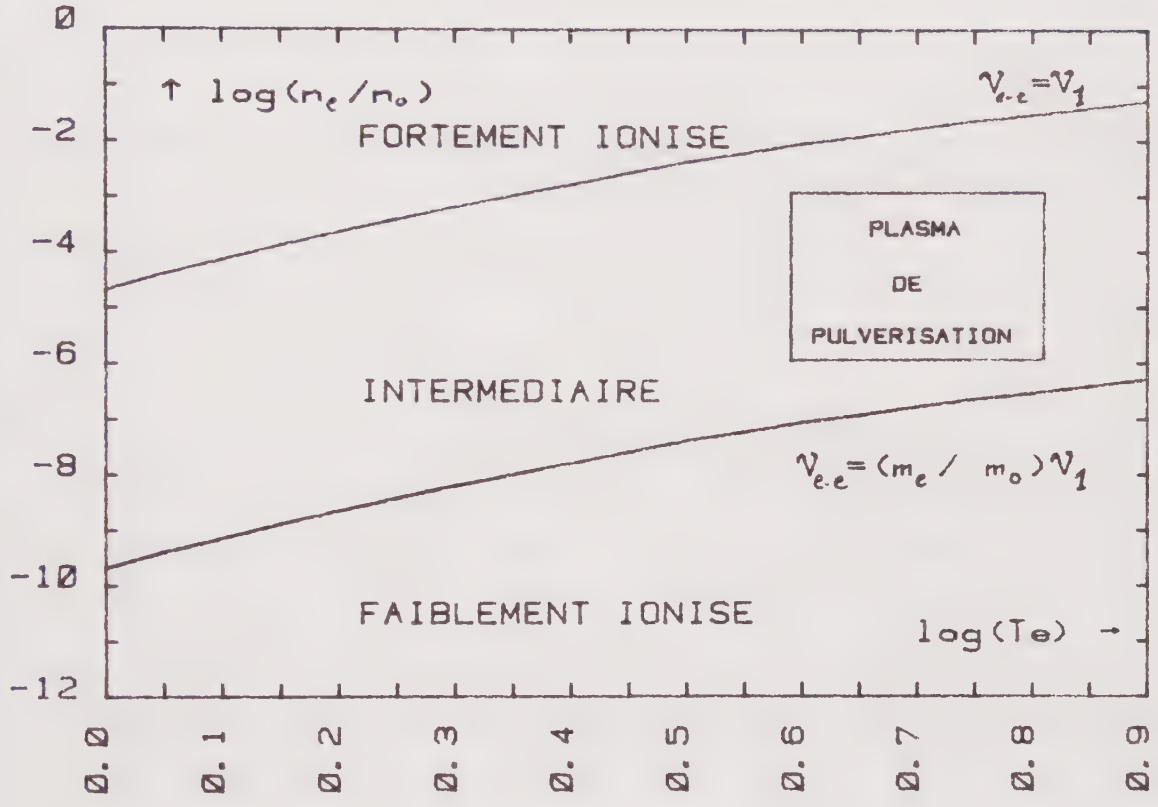


Fig. V.4 - Situation des plasmas de pulvérisation parmi les différents types de plasmas

ce qui conduit à :

$$\left(\frac{d\mathcal{U}_e}{dt}\right)_{coll.} = 2\pi \cdot \frac{m_e^2}{m_o} \cdot \int_0^\infty v_e^2 \cdot \frac{\partial}{\partial v_e}\left[\nu_1 v_e^3 \left(\alpha_{oo} + \frac{k T_e}{m_e v_e} \cdot \frac{\partial \alpha_{oo}}{\partial v_e}\right)\right] dv_e \qquad V.21$$

en intégrant par partie et en supposant α_{oo} maxwellien :

$$\alpha_{oo} = n_e \cdot \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m_e v_e^2}{2 k T_e}\right) \qquad V.22$$

on trouve :

$$\left(\frac{d\mathcal{U}_e}{dt}\right)_{coll.} = -4\pi \cdot \frac{m_e^2}{m_o} \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T_e}\right) \int_0^\infty \nu_1 v_e^4 \alpha_{oo}\, dv_e \qquad \text{MKS} \qquad V.23$$

Cherchons maintenant le taux d'énergie produit par effet Joule. Nous l'obtiendrons d'après Delcroix :

$$\left(\frac{d\mathcal{U}_e}{dt}\right)_{Joule} = \frac{8\pi m_e^2}{3 k T_e} \int_0^\infty A\, v_e^4\, \alpha_{oo}\, dv_e \qquad \text{MKS} \qquad V.24$$

avec $A = \gamma_o^2 \cdot \dfrac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2}$ et $\gamma_o = \dfrac{q_e E}{m_e}$ E : champ électriqu

Le régime stationnaire s'obtient en écrivant que les termes (V.23) et (V.24) de refroidissement et d'effet Joule s'équilibrent.

On obtient alors :

$$\gamma_o^2 = \frac{6 k T_e}{m_o}\left(1 - \frac{T_o}{T_e}\right) \cdot \frac{\int_0^\infty \nu_1 v_e^4 \alpha_{oo}\, dv_e}{\int_0^\infty \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} \cdot v_e^4 \alpha_{oo}\, dv_e} \qquad V.25$$

On calculera donc γ_o en fonction de T_e.

Nous avons montré précédemment que $\nu_1 << \omega$ (Cf éq. V.15), ce qui simplifie l'expression (V.25) :

$$\gamma_o^2 = \frac{6 k T_e}{m_o} \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T_e}\right) \omega^2 \qquad \text{MKS} \qquad (V.26)$$

.../...

soit E le champ électrique, nous obtenons :

$$\left(\frac{qE}{m_e}\right)^2 = \frac{6\,k\,T_e}{m_o} \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T_e}\right) \cdot \omega^2 \qquad \text{V.27}$$

sit encore en exprimant les températures en eV, tous calculs faits :

$$T_e \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T_e}\right) = 0{,}296\ E^2\ (V/m) \qquad \text{V.28}$$

Nous arrivons donc au résultat suivant : la température électronique ne dépend que du champ électrique règnant dans le plasma. Une mesure du champ électrique suffit donc à mesurer la température électronique. Nous avons tenté de réaliser cette mesure, mais sans succès.

V.2.3. - Conclusion

Nous retiendrons que dans les expériences pratiques de pulvérisation, c'est-à-dire qui sont faites en vue d'obtenir des couches minces, les plasmas sont de type intermédiaires. Cela implique que les températures électroniques que l'on peut mesurer sont des températures moyennes, mais que tant qu'on n'obtient pas des mesures de la densité des populations d'électrons qui suivent la fréquence d'excitation et de leur température, les mesures habituelles des températures électroniques n'auront que peu d'intérêt.

V.2.4. - Autres grandeurs fondamentales

- *Longueur de Debye* λ_D

Elle donne l'ordre de grandeur de la distance à partir de laquelle les corrélations sont négligeables.

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_o\,k\,T_e}{n_e\,q_e^2}\right)^{1/2} \quad \text{MKS}$$

$$\lambda_D = 7{,}44 \cdot 10^2 \left(\frac{T_e\,(eV)}{n_e\,(cm^{-3})}\right)^{1/2} \quad cm \qquad \text{V.29}$$

$\lambda_D = 1.7\ 10^{-2}$ cm typiquement.

.../...

- *Distance moyenne entre électrons* d_e

$$d_e = n_e^{-1/3} \text{ M.K.S.} \qquad \text{V.30}$$

$d_e = 4{,}1\ 10^{-4}$ cm typiquement.

- *Longueur de Landau* r_o

Donne l'ordre de grandeur des distances pour lesquelles les corrélations deviennent importantes.

$$r_o = q_e^2 (4\pi \varepsilon_o R T_e)^{-1} \quad \text{nks} \qquad \text{V.31}$$

$= 3{,}3\ 10^{-8}$ cm typiquement.

Nous obtenons donc la relation suivante :

$$r_o \ll d_e \ll \lambda_D$$

ce qui montre que les corrélations sont peu importantes. La théorie cinétique classique s'applique à ces plasmas qui se rapprochent des gaz parfaits.

La dimension géométrique du plasma, notée Λ, étant de l'ordre de quelques cm, la relation $\lambda_D \ll \Lambda$ démontre que le plasma est contrôlé par diffusion ambipolaire parfaite, ce qui permet d'étudier la cinétique du plasma de façon classique et justifie à posteriori les calculs des chapitres précédents.

Notre ennemi dans l'étude, c'est la suffisance ; quiconque veut réellement apprendre doit commencer par s'en débarrasser. "S'instruire sans jamais s'estimer satisfait" et "Enseigner sans jamais se lasser", telle doit être notre attitude.

Président MAO TSE TOUNG

CHAPITRE VI - MESURES OPTIQUES

Nous avons vu au chapitre précédent que les mesures électriques étaient difficiles à interpréter. Si la densité électronique peut être facilement obtenue, il n'est est pas de même pour la température électronique. En effet, cette dernière grandeur est sujette à interprétations ; de plus, elle ne décrit le plasma que de façon très globale car elle est issue de la somme des interactions des électrons avec toutes les autres particules du plasma.

C'est pourquoi nous avons utilisé la spectroscopie optique d'émission ou d'absorption car cette méthode permet de suivre dans l'espace l'évolution de la concentration d'un atome particulier ou d'un radical. La spectroscopie d'émission ne permet il est vrai que de mesurer les concentrations relatives d'un atome excité et non d'un atome sur son état fondamental.

Nous décrirons tout d'abord le montage expérimental et nous donnerons ses performances et ses limitations. Puis nous donnerons les principes des mesures effectuées en émission. Enfin nous décrirons la méthode de mesure qui utilise l'absorption de lumière.

VI.1. - MONTAGE OPTIQUE EXPERIMENTAL ET METHODES

Le montage optique résulte du fait que nous voulons mesurer de manière continue l'évolution du maximum de l'intensité d'une raie, de la cible au substrat.

VI.1.1. - Appareillage

Nous utiliserons un périscope (fig. VI.1) composé de deux miroirs M_1 et M_2 dont l'un (M_2) est mobile parallèlement à l'axe du plasma. Un asservissement permet de réduire la vitesse du miroir M_2

.../...

au voisinage de la cible et du substrat. Une optique O permet de faire l'image de la fente d'entrée du monochromateur sur un plan passant par l'axe de la décharge.

Deux optiques ont été utilisées :

i/ Lorsque la visée se fait en bout du monochromateur, le faisceau de mesure reste dans un seul plan, les deux miroirs sont parallèles. Si l'optique n'est constituée que d'une lentille, la fente du monochromateur qui est verticale, se projette aussi verticalement sur le plasma. L'adjonction sur le trajet optique d'un prisme de Dove convenablement orienté permet de faire tourner cette image de 90°. Elle devient parallèle aux électrodes. La largeur du plasma exploré n'est limitée que par la largeur de la fente et par les qualités de l'optique utilisée (lentille + prisme).

ii/ Le faisceau optique est situé dans deux plans perpendiculaires à l'axe du monochromateur. Dans ce cas, l'image de la fente se projette horizontalement sur le plasma lorsque l'optique est constituée d'une lentille. Comme ci-dessus, la largeur de la zone d'exploration n'est liée qu'à la lentille et à la largeur de fente.

Si ℓ est la distance entre la fente d'entrée du monochromateur et l'axe du plasma, f la focale de la lentille utilisée, y la largeur de la fente, y' la largeur explorée, alors γ le grandissement sera donné par un calcul classique :

$$\gamma = y'/y = \left[\left(\frac{\ell}{f} - 2 \right) + \sqrt{\left(\frac{\ell}{f} - 2 \right)^2 - 4} \right] / 2$$

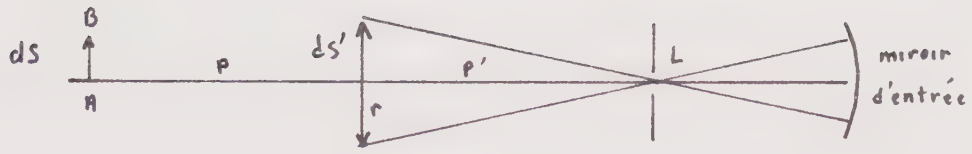
Soit $\gamma = 9$ pour $f = 9$ cm et $\ell = 100$ cm.

L'image explorée est donc 9 fois plus grande que la largeur de la fente.

Nous allons explorer le plasma en délimitant avec une pupille (lentille) l'étendue du faisceau lumineux entrant dans le monochromateur.

Soit dS la surface du plasma exploré, dS' et r la surface et le rayon de la lentille, p et p' les distances séparant la lentille du plasma et la lentille de la fente d'entrée du monochromateur, Ø l'ouverture numérique du monochromateur, L la largeur des fentes.

.../...



Le flux d'énergie rentrant dans la lentille sera :

$$dU = \frac{dS \cdot ds'}{p^2}$$

Si γ est le grandissement linéaire de l'optique, nous aurons :

$$\gamma \propto \frac{L}{\sqrt{dS}} = \frac{p'}{p}$$

et nous devrons avoir (imposé par l'ouverture du monochromateur)

$$r = \phi\, p'$$

ce qui donne :

$$dU \propto \phi^2$$

Le flux reçu est indépendant de la focale. Il est imposé par l'ouverture numérique du monochromateur.

Pour des problèmes d'encombrement, nous avons pris une lentille de 9 cm de focale, ce qui nous donne les valeurs suivantes si p + p' est compris entre 50 et 70 cm.

- grandissement : $\gamma = 0{,}2$
- rayon utile de la lentille : $r \simeq 0{,}3$ cm
- dimension de l'objet : AB $\simeq$ 25 μ

Le plasma est exploré par ce système auquel on ajoute deux miroirs parallèles pour réaliser le périscope.

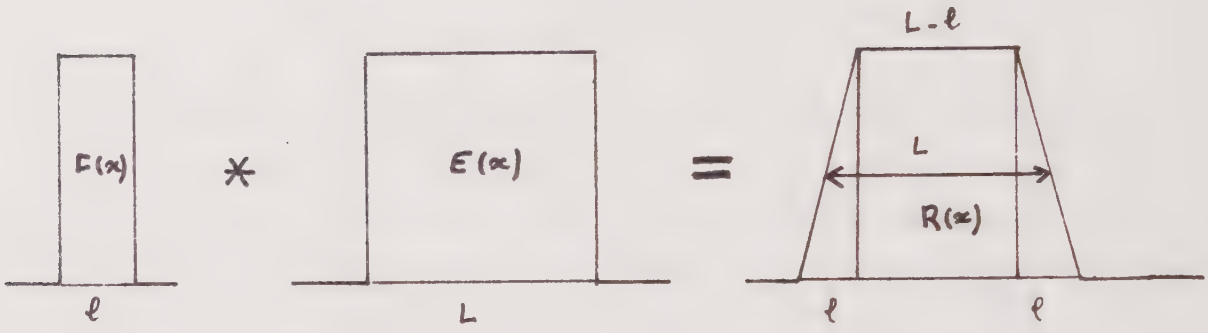
.../...

VI.1.2. - Résultat d'une mesure

Lors d'une exploration de l'espace inter-électrode, l'image de la fente passe devant les électrodes (cible par exemple). Comme la largeur de la fente n'est pas infiniment fine mais possède une largeur ℓ, le résultat de la mesure est le produit de convolution de la fonction fente, F(x), par la fonction d'émission du plasma E(x). Si nous supposons que cette dernière est une fonction créneau de largeur L, nous obtiendrons un résultat R(x) tel que

$$R(x) = F(x) * E(x)$$

Nous obtenons R(x) graphiquement :



Le problème serait donc simple si nous n'utilisions pas un système de mesure électrique dont le temps de réponse est du même ordre de grandeur que le temps de passage de la fente devant une électrode.

VI.1.3. - Transformation électrique du signal optique

L'amplificateur synchrone fonctionne avec un temps d'intégration qui va dans des expériences de 0,3 à 1 sec. Ces temps sont du même ordre de grandeur que le temps de passage de la fente devant les bords des électrodes, ce qui pose un problème pour obtenir l'intensité réelle d'une raie au voisinage immédiat (qq mm) des électrodes.

En effet, les fentes étant de l'ordre de quelques 100 µm, la zone explorée fait 1 à 2 mm. La vitesse de défilement au voisinage des électrodes est de 0,4 mm/sec ; il faudra donc 2,5 à 5 sec pour que la fente passe devant le bord d'une électrode.

.../...

VI.1.4. - Interprétation

Examinons maintenant quel signal nous devons obtenir lorsque : la vitesse de défilement, la largeur des fentes et le temps d'intégration sont donnés et lorsque l'intensité d'émission dans l'espace interélectrode est une fonction créneau.

A l'entrée de la détection synchrone, le signal est, nous l'avons vu plus haut, trapézoïdal (figure VI.2) ; la largeur du flanc de montée étant égale au temps mis par la fente pour passer devant les électrodes (la cible par exemple).

Nous découpons cette durée en n intervalles égaux de durée Δt, et nous assimilons la rampe continue à un escalier dont la marche est ΔV. Si τ est le temps d'intégration, V_e la tension d'entrée, alors la tension de sortie, V_s, s'écrira :

$$0 < t < \Delta t \qquad V_e = 0 \qquad V_s^1 = 0$$

$$\Delta t < t < 2\Delta t \qquad V_e = \Delta V \qquad V_s^2 = \Delta V \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}\right)$$

$$2\Delta t < t < 3\Delta t \qquad V_e = 2\Delta V \qquad V_s^3 = 2\Delta V \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}\right) + V_s^2 \, e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$

Soit : $$V_s^n = \Delta V \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}\right) \left[(n-1) + (n-2)\, e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} + (n-3)\, e^{-\frac{2\Delta t}{\tau}} + \ldots \right.$$

$$\ldots + (n-J)\, e^{-(J-1)\frac{\Delta t}{\tau}} + \ldots$$

$$\left. \ldots + e^{-(n-1)\frac{\Delta t}{\tau}} \right]$$

Tous calculs faits, V_s^n peut encore s'écrire :

$$V_s^n = \Delta V \left[n - \frac{1 - e^{-n\Delta t/\tau}}{1 - e^{-\Delta t/\tau}} \right] \qquad \text{VI.1}$$

lorsque $\Delta t \to 0$, alors $\Delta V \to 0$, mais alors on a $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ = a la pente du signal

.../...

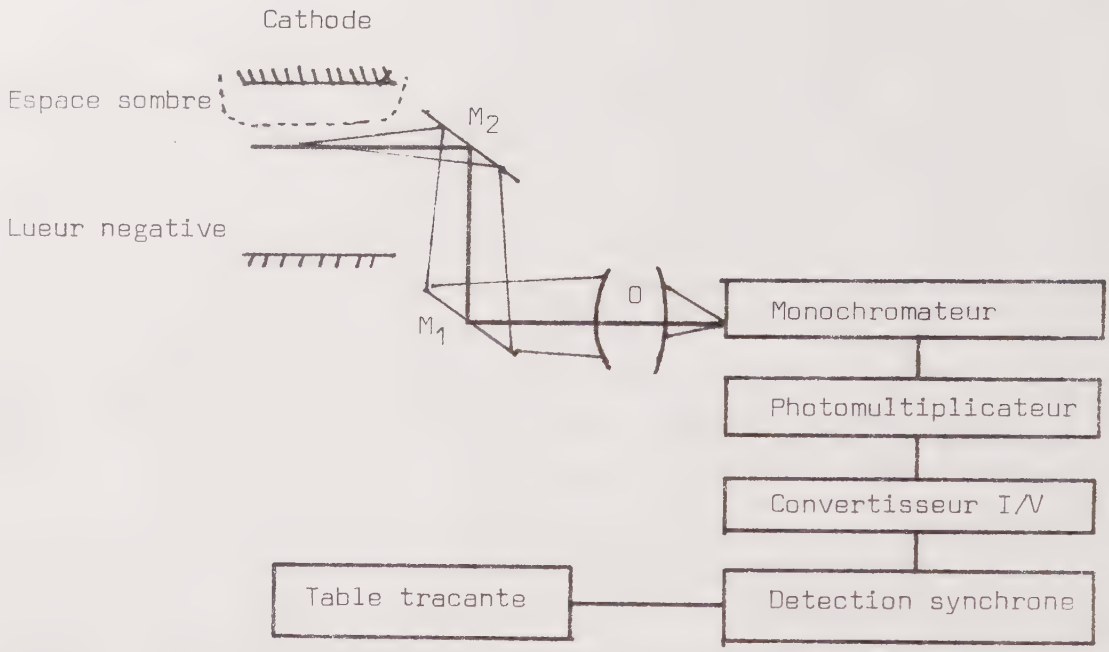


Fig. VI.1 - Schéma de principe de l'appareillage de mesure

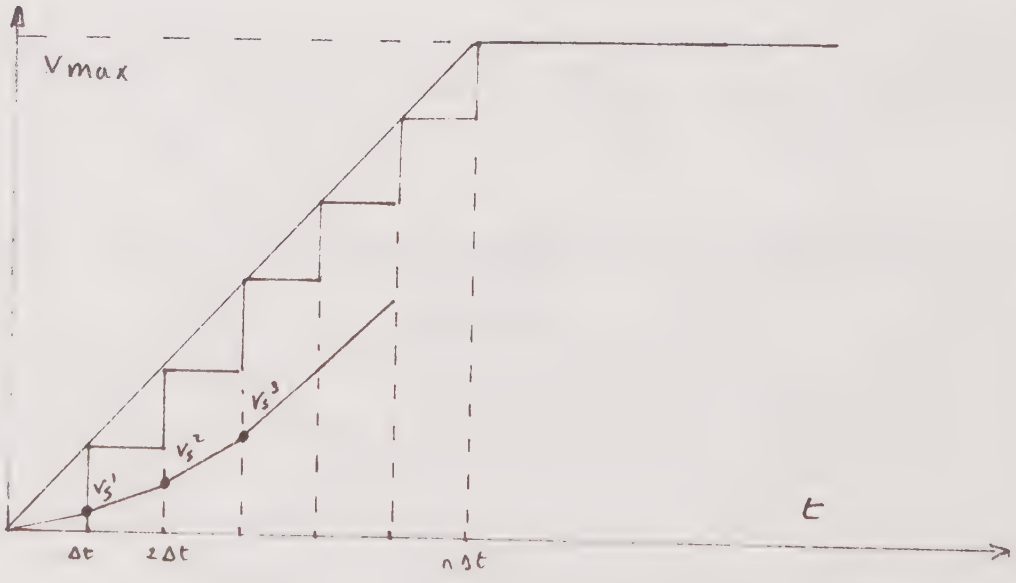


Fig. VI.2 - Mise en forme du problème

d'entrée. En posant $n\Delta t = t$, on montre finalement que l'on a :

$$V_s(t) = at - a\tau\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \qquad \text{VI.2}$$

Nous avons tracé sur la figure VI.3 le résultat de la mesure lorsque $\tau = 1$ sec et que la largeur explorée par la fente est de 2 mm ; l'exploration se faisant en un temps égal à 4 sec, ce qui correspond à $a = 1/4$.

Le signal mesuré résulte donc de la convolution du signal réel par d'une part une fonction d'appareil optique et, d'autre part, une fonction d'appareil électrique. Ce qui fait qu'à 1 mm de la cible, la mesure n'est qu'à 25 % de sa valeur réelle et à 2 mm, elle est à 75 %. Or nous verrons l'intérêt qu'il y a à obtenir le signal réel au voisinage de la cible.

VI.1.5. - Restauration du signal réel

Afin de connaître le signal réel, nous avons procédé expérimentalement de la manière suivante : tout d'abord nous effectuons une mesure de la réponse dynamique de l'appareillage (dans différentes conditions expérimentales) pour un éclairement uniforme de l'espace inter-électrode.

Nous avons représenté sur la figure VI.3 le signal expérimental obtenu. Nous observons que si celui-ci n'est pas loin du résultat théorique, il peut en différer de plus de 10 % dans le premier mm. C'est pourquoi nous avons préféré procéder expérimentalement à la restauration du signal réel en divisant point par point la courbe représentant l'évolution de l'intensité d'une raie par la courbe correspondante obtenue précédemment.

Les courbes sont obtenues sur une table traçante, numérisée à partir de ces résultats, les données sont stockées sur un calculateur HP 9825 A qui effectue les calculs correspondants. Le résultat de ces calculs est ensuite traduit sur une table traçante associée au calculateur. Nous avons représenté sur la figure VI.4 le résultat d'une restauration

.../...

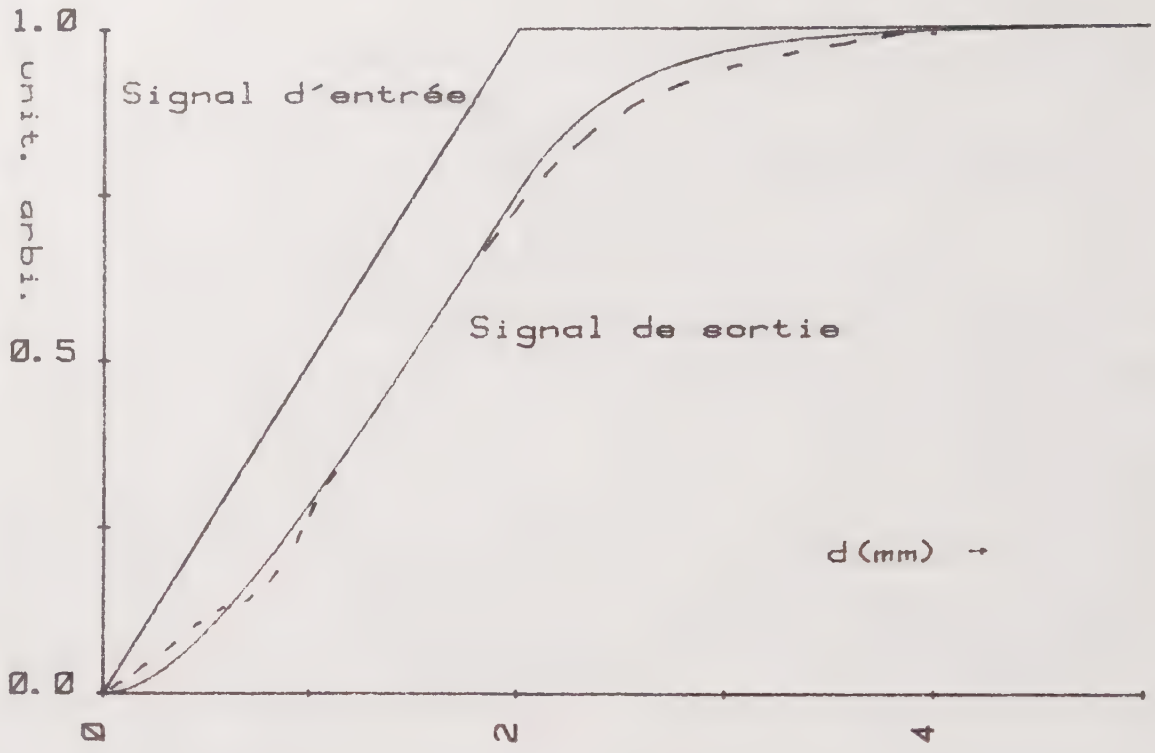


Fig. VI.3 - Réponse théorique du système de mesure optique et électrique : (——) ; réponse expérimentale : (---)

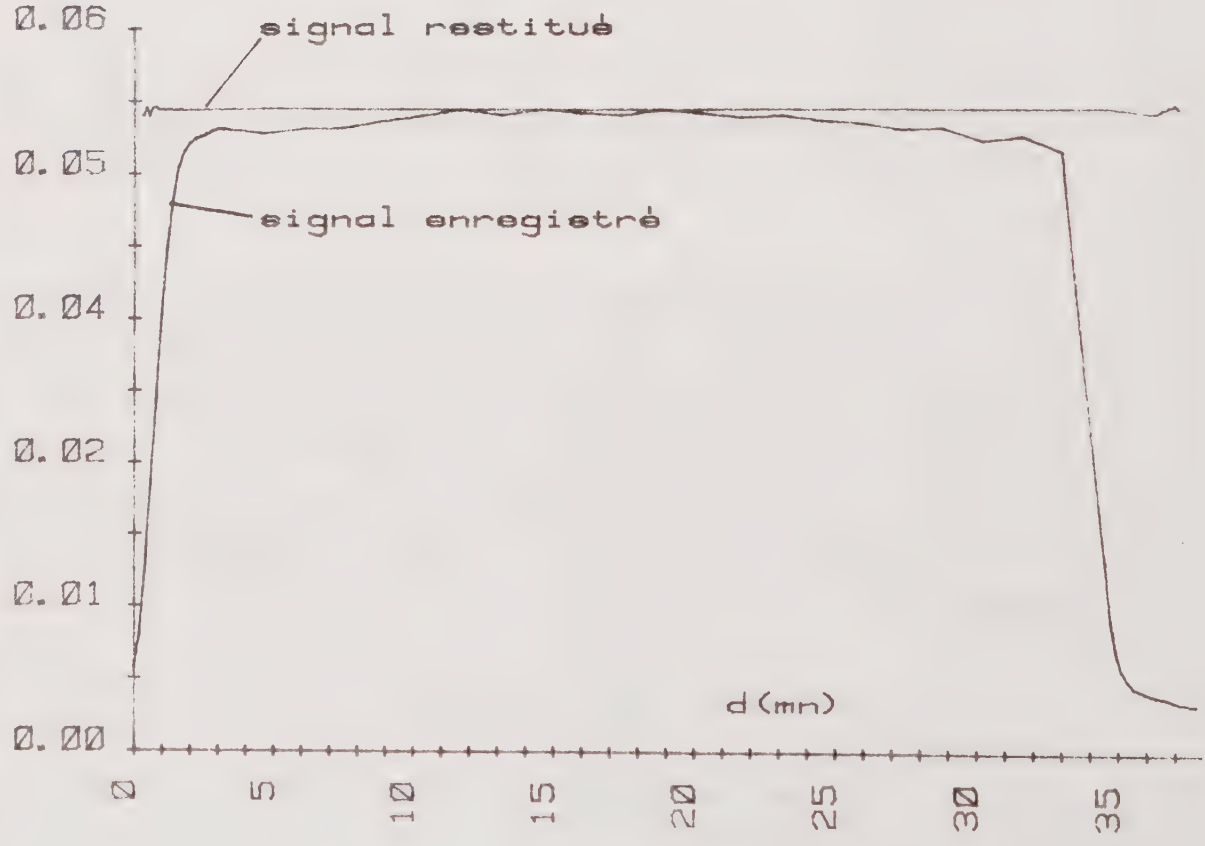


Fig. VI.4 - Restauration d'un signal uniforme

réalisée à partir d'un signal uniforme. Ce résultat correspond bien entendu à la précision maximale que nous pouvons obtenir avec cette procédure.

VI.1.6. - Etalonnage en longueur d'onde

Afin de pouvoir comparer l'intensité de plusieurs raies situées à différentes longueurs d'onde, il s'est avéré nécessaire de procéder à un étalonnage de la réponse spectrale de l'appareillage.

Deux méthodes peuvent se présenter : celle de ANDERSEN et al. 74, qui permet une calibration radiométrique absolue du système optique, et celle de DE VOS, 54, qui permet une calibration relative. C'est cette deuxième méthode que nous avons utilisée ; elle tient compte des résultats d'autres auteurs [RUTGERS, DE VOS, 54 ; LARABEE, 59] et est basée sur l'émissivité d'un ruban de Tungstène.

Nous avons ainsi obtenu la réponse spectrale du système optique muni de deux réseaux différents : fig. VI.5.

Réponse de l'appareillage en fonction de la largeur des fentes du monochromateur

Les expériences nécessitant de travailler à des largeurs de fentes différentes, nous avons mesuré la réponse de l'appareillage pour différentes largeurs de fentes du monochromateur. Les résultats sont reportés sur la figure VI.6.

VI.1.7. - Conclusion

Muni de ces courbes d'étalonnages, il nous est maintenant possible de comparer les intensités de plusieurs raies situées loin l'une de l'autre dans le spectre, même si les mesures ont été effectuées dans des conditions différentes. Cette méthode nous permettra de mesurer les températures d'excitation par exemple.

VI.2. - MESURES EN EMISSION OU EN ABSORPTION, PRINCIPES

Les théories sur lesquelles sont basées ces mesures sont rappelées en Annexe C, nous n'y reviendrons pas dans ce chapitre.

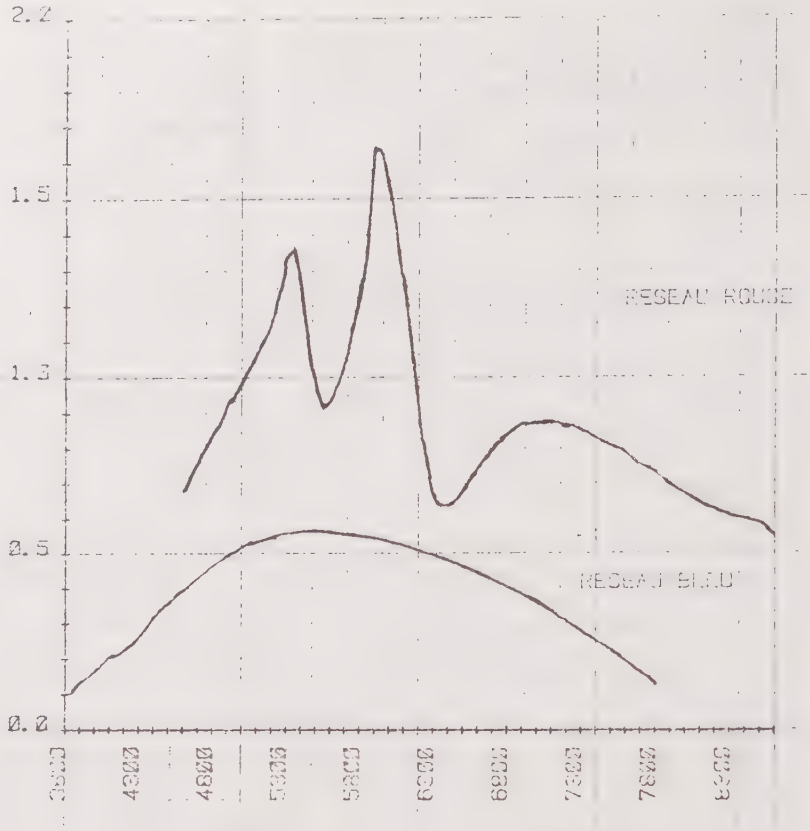


Fig. VI.5 - Réponse spectrale de l'appareillage pour deux réseaux différents : réseau "bleu" et réseau "rouge"

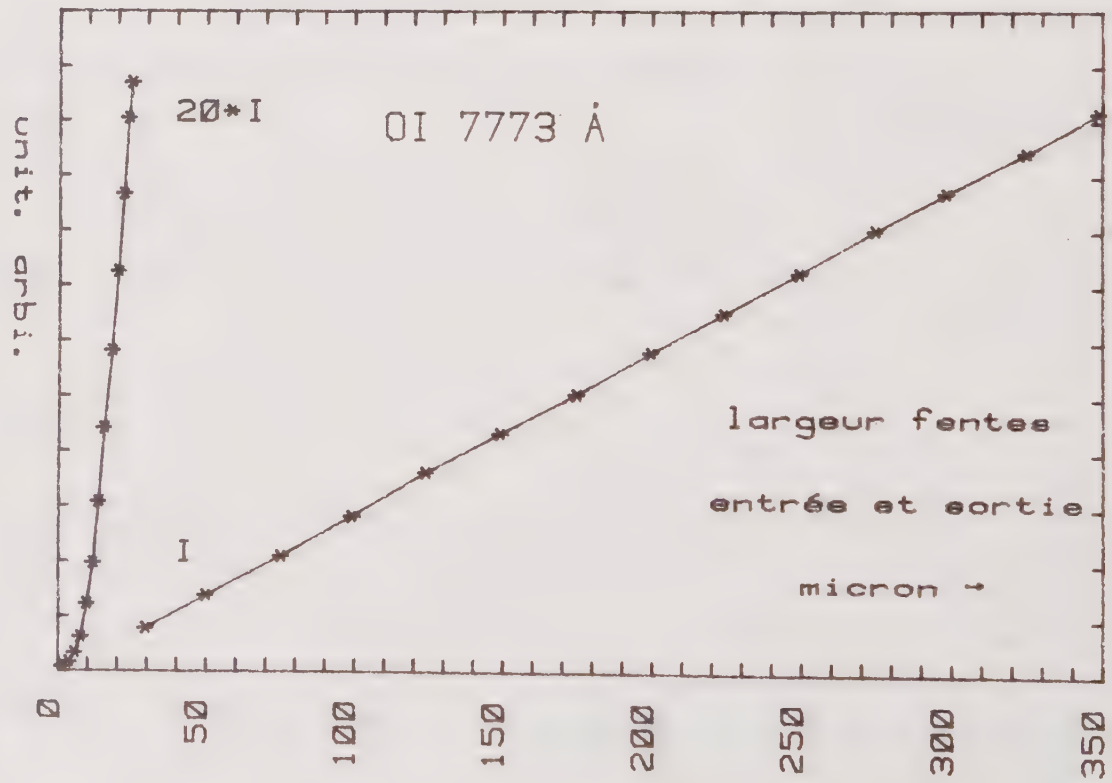


Fig. VI.6 - Réponse du système de mesure pour différentes largeurs de fentes du monochromateur

Le bon sens, c'est très précisément être coincé dans le mauvais sens. Un des plus grands services que les mathématiques aient rendus à l'humanité au cours du siècle écoulé, c'est de mettre le "bon sens" à sa place, c'est-à-dire sur la plus haute étagère, à côté du vieux pot poussiéreux étiqueté "bêtises et absurdités diverses".

Eric TEMPLE BELL

CHAPITRE VII - ETUDE DES MELANGES Ar + O_2

VII.1. - Introduction

Le point le plus marquant que nous ayons obtenu concerne la corrélation des caractéristiques tension/puissance de la décharge avec la nature des couches obtenues. Dans la première partie de ce chapitre, nous donnerons les résultats obtenus et leur interprétation. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous étudierons le plasma par spectroscopie et nous ferons une analyse des cinétiques de réactions intervenant entre l'Argon et l'Oxygène. Enfin, dans une troisième partie, nous montrerons que ces résultats peuvent être étendus à d'autres configurations de pulvérisation (cible ou gaz réactifs différents).

Les expériences dont les résultats sont décrits ci-dessous ont été effectuées dans les conditions où la pression totale du mélange de gaz argon + oxygène est gardée constante et égale à 10^{-2} Torr. La variable utilisée est le pourcentage en oxygène de ce mélange. La distance inter-électrode est de 4 cm. Le porte-substrat est porté au potentiel de la masse.

VII.2. - Preambule : le point sur SiO_2

Le but d'une expérience en Ar + O_2 avec une cible de Si étant bien évidemment d'étudier les conditions de réalisation de couches minces de SiO_2, nous rappellerons tout d'abord quelques données concernant ce matériau.

.../...

VII.2.1. - La silice à l'état massif

A l'état massif, la silice existe sous plusieurs formes cristallines dont les variations d'indice et de densité sont représentées sur la figure VII.1 [PLISKIN, 77].

L'indice et la densité sont reliés soit par une relation de Lorentz-Lorentz :

$$\rho = k_2 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \qquad \text{VII.2}$$

soit par la relation de Gladstone-Dale : $\rho = k_3 (n-1)$

Cette relation, plus simple que celle de Lorentz-Lorentz, est basée sur l'hypothèse que les variations de densité sont dues à la porosité et que les trous sont remplis d'air.

On déduit de la figure VII.1 :

$$\rho = 4,785(n-1)$$

VII.2.2. - La silice en couches minces

- Les couches minces de SiO_2 peuvent se faire par différentes techniques qui conduisent à différentes qualités de dépôt.
- La décomposition thermique d'Alkoxysilanes (KLERER, 65), par exemple $TeOS[Si(OC_2H_5)_4]$ conduit à des couches poreuses avec des tensions internes.
- L'évaporation par canon électronique conduit à des couches poreuses. Malgré une certaine déficience en Oxygène, leur indice est grand.
- L'oxydation de SiH_4 à basse température est probablement la méthode la plus utilisée depuis la démonstration de sa faisabilité en 1967 par GOLDSMITH et KERN. Elle se fait entre 250 et 550°C. Généralement, la concentration en eau et la porosité augmentent quand la vitesse de dépôt augmente. Il faut dix fois plus d'Oxygène que d'Argon pour éviter un défaut d'oxygène dans la couche.

.../.

- La pulvérisation d'une cible de SiO_2 conduit, quelles que soient les conditions d'expériences à du SiO_2 (CHOUAN et al., 75).
- La pulvérisation réactive d'une cible de Si conduit généralement à des couches poreuses et dont le contenu en vapeur d'eau augmente avec la vitesse de dépôt et avec la pression d'oxygène (VALETTA et al., 66). C'est une des raisons qui a conduit à l'abandon de cette méthode pour faire de la passivation de semi-conducteurs. Une autre raison est qu'il faut peu de charges à l'interface $Si-SiO_2$; typiquement moins de 10^{12} charges/cm^2. Remarquons que certains auteurs (LOGAN et al. 70, par exemple) ont réussi à satisfaire cette contrainte en bombardant les couches en cours de dépôt.

L'indice des couches déposées par cette méthode varie entre 1,455 [SINCLAIR et al. 63] et 1,663 [HECQ et al., 76], mais les longueurs d'onde auxquelles sont faites les mesures ne sont pas spécifiées. D'une façon générale, l'indice augmente lorsque les films sont poreux ou déficients en Oxygène.

Les mesures infra-rouge permettent de déterminer la porosité par comparaison avec les spectres obtenus sur des couches oxydées thermiquement [WONG, 76]. En effet, la porosité élargit et déplace vers les basses fréquences les bandes 1100 cm^{-1} et 450 cm^{-1} dues à SiO et déplace vers les hautes fréquences la bande à 800 cm^{-1}.

VII.3. - Etude des couches obtenues

Les grandeurs attachées aux couches étant nombreuses, nous avons choisi de caractériser uniquement des grandeurs macroscopiques, à savoir la densité, la composition, l'indice. Cette dernière parce que le SiO_2 peut être utilisé pour ses propriétés optiques. Cependant, nous avons aussi regardé la structure de quelques couches et leur spectre infra-rouge.

Nous avons effectué 90 expériences. Chacune d'elles consistant en un dépôt simultané sur plusieurs types de substrat : un substrat de Pyrex (mesure de l'épaisseur au Talystep), un substrat de carbone (mesure de la stoechiométrie et de la densité), un substrat de Silicium (mesure de l'épaisseur et de l'indice par ellipsométrie).

.../...

VII.3.1. - Etude de la vitesse de dépôt

Nous donnons sur la figure VII.2 les résultats obtenus. Les mesures d'épaisseur utilisées sont les mesures par ellipsométrie. De manière générale, la vitesse de dépôt décroît lorsque la pression partielle d'oxygène augmente.

VII.3.2. - Etude de l'indice

Les mesures d'indice ont été effectuées par ellipsométrie par M. COISSARD (CNET-Lannion). L'indice varie peu et reste très proche de l'indice de la silice massive (mesurée à la longueur d'onde de 6328 Å). Les seules variations significatives de l'indice semblent être en fonction de l'épaisseur. Ceci quelle que soit la pression partielle d'oxygène pourvu qu'elle soit supérieure à 2,5 % de la pression totale, et apparemment quels que soient la pression totale et les autres paramètres de dépôt.

Nous donnons sur la figure VII.3 les variations de l'indice en fonction de l'épaisseur.

VII.3.3. - Etude de la structure

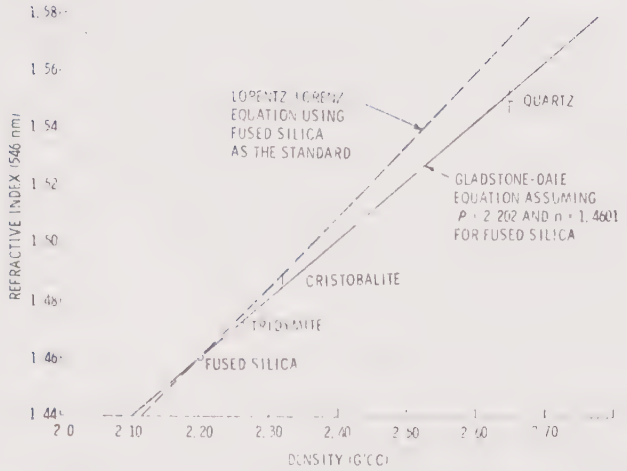
Les premières mesures d'indice que nous avons effectuées (CHOUAN et al., 77) par des méthodes optiques avaient montré que les couches présentaient des points de cristallisation. Des mesures de diffraction effectuées par M. AUVRAY (CNET-Lannion) ont permis de montrer que les couches étaient amorphes.

VII.3.4. - Etude de la composition

L'étude de la composition des couches déposées a été effectuée par M. SALVI (CNET-Lannion). La méthode utilisée est l'étude de la rétrodiffusion d'ions hélium sur une couche mince déposée sur du carbone.

Quand on bombarde un échantillon à l'aide d'un faisceau monoénergétique d'ions hélium de l'ordre de 2 MeV, une faible proportion d'entre eux sont rétrodiffusés élastiquement par les noyaux des atomes cible avec une énergie $E_r = K E_o$.

.../...



.. Density-refractive index relationship of various forms of silicon dioxide. (Fused silica data from Ref. 7, other data from *Handbook of Chemistry and Physics*, Ref. 8, with 0.002 addition to obtain RI at 546 nm.)

tiré de PLISKIN, 77.

Fig. VII.1 - Relation indice-densité pour de la silice massive

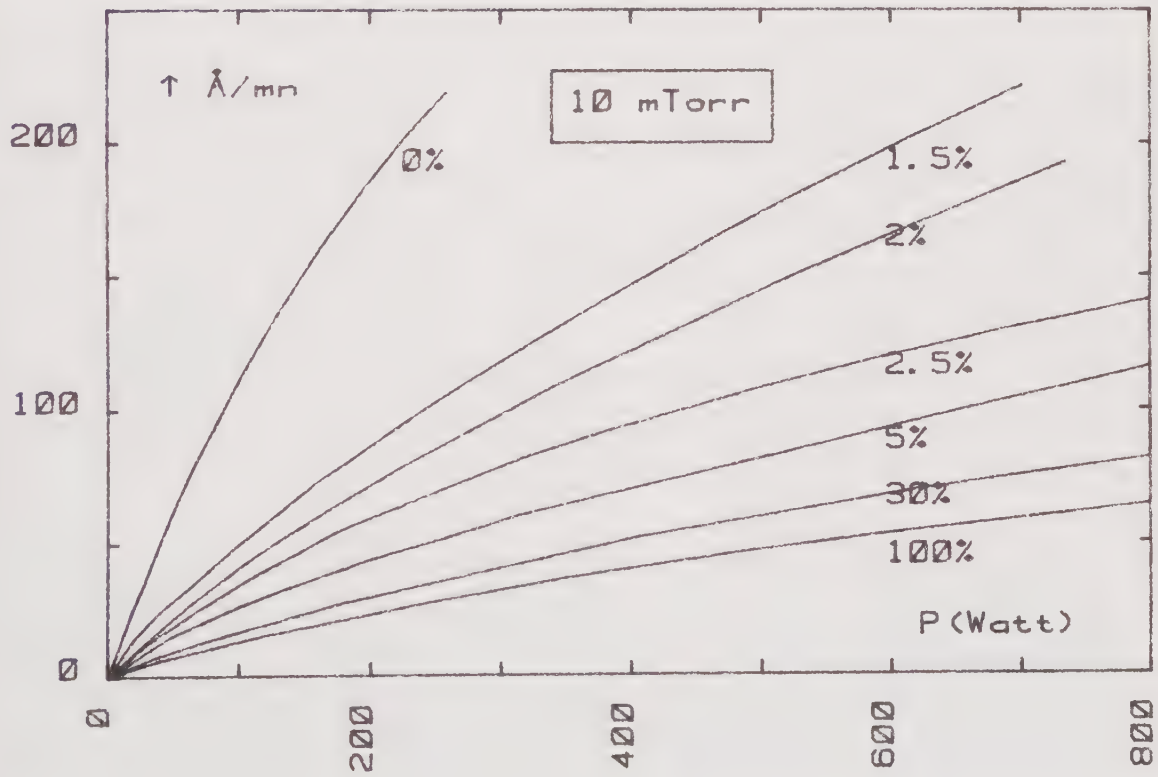


Fig. VII.2 - Etude de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance

K est le facteur de rétrodiffusion. Pour une rétrodiffusion à 180°, on a $K = (m_1-m_2)/m_1+m_2$ où M_1 et M_2 sont respectivement les masses des noyaux des particules incidentes et de la cible.

En analysant en énergie les ions rétrodiffusés par une cible, on obtient un spectre caractéristique des éléments constituant la cible, les contributions au spectre des éléments les plus lourds de la cible se trouvant aux plus hautes énergies (Cf fig. VII.4).

Comme les ions rétrodiffusés par un même élément auront une énergie qui dépendra de la profondeur à laquelle ils ont subi le choc responsable de leur rétrodiffusion, sur le spectre l'axe des énergies aura le double rôle d'échelle en masse et d'échelle en profondeur. Chaque contribution étant une image du profil de concentration dans l'échantillon de l'élément considéré.

Du spectre obtenu, il est donc possible de savoir la nature des éléments présents dans la couche, mais aussi leur quantité respective. Il est possible aussi d'obtenir la densité des couches connaissant par ailleurs leur épaisseur.

Nous donnons sur la figure VII.5 les résultats concernant la densité des couches en fonction du pourcentage d'oxygène présent dans le gaz de décharge, la pression totale étant de 10^{-2} Torr. La densité est de l'ordre de 2,7 ± 0,2 g/cm^3. Aucune corrélation ne peut être faite pour l'instant entre la densité et les paramètres de dépôt, le nombre d'analyses étant trop faible.

Nous donnons sur la figure VII.6 les résultats concernant la composition, à savoir le rapport O_2/Si. Nous donnons aussi le pourcentage d'Argon présent dans la couche.

Dans cette figure, les points représentant la concentration d'oxygène pour des pourcentages inférieurs à 1 % ont été effectués par M. JOUBERT (CNET-Lannion). La méthode utilisée est l'analyse nucléaire, dans le cadre de l'étude qui sera décrite au chapitre VII.10 où nous avons remplacé l'oxygène 16 pour de l'oxygène 18. La réaction étudiée est alors :

$$^{18}O + p \rightarrow {}^{4}He + {}^{15}N + 3{,}97\ MeV$$

.../...

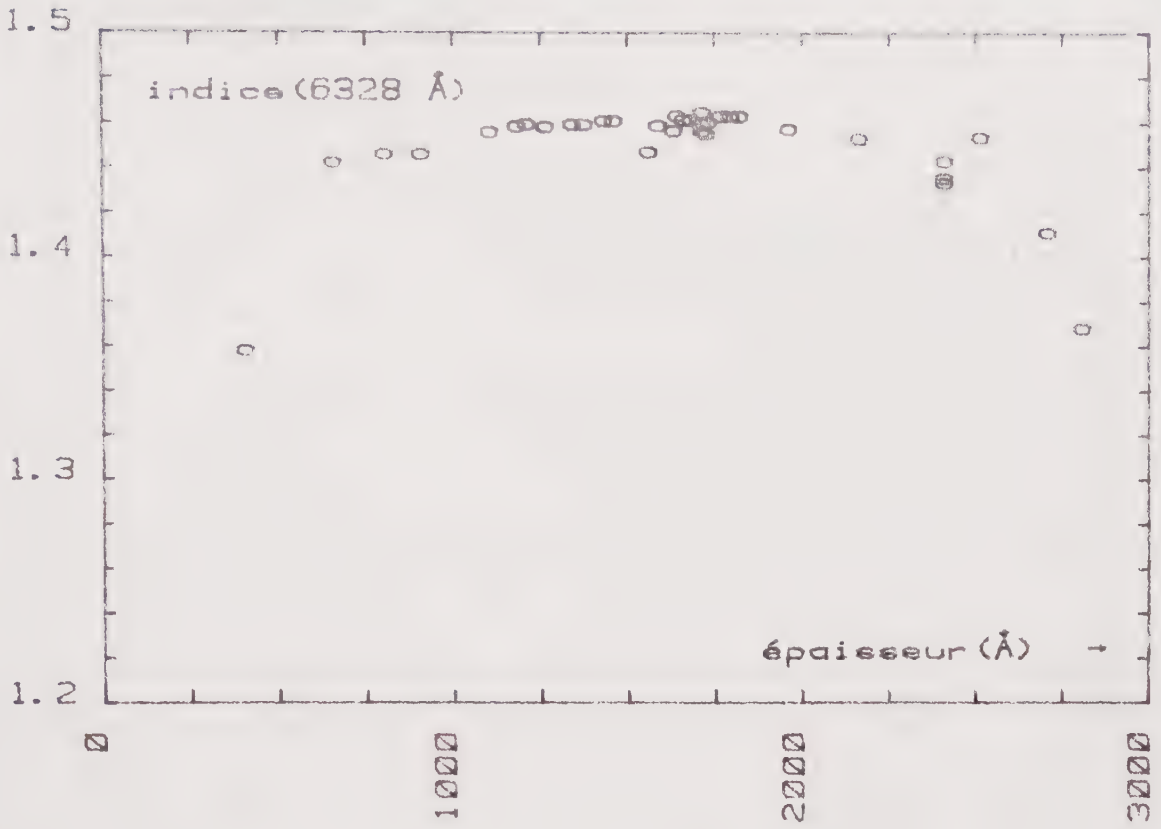


Fig. VII.3 - Variation de l'indice en fonction de l'épaisseur

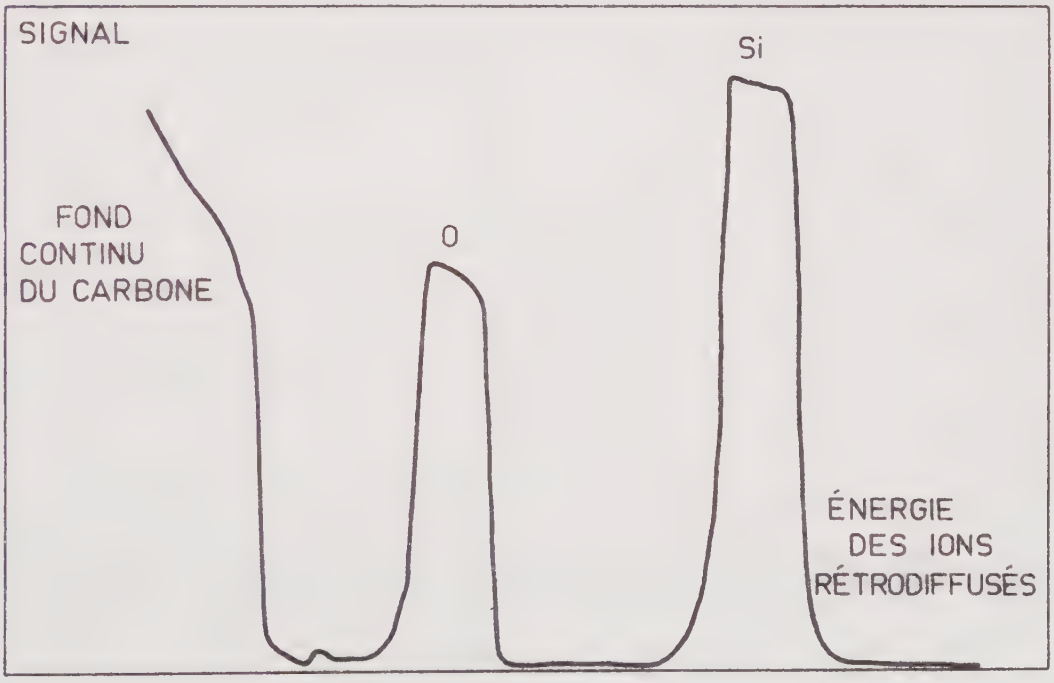


Fig. VII.4 - Spectre typique de rétrodiffusion sur une cible de silice

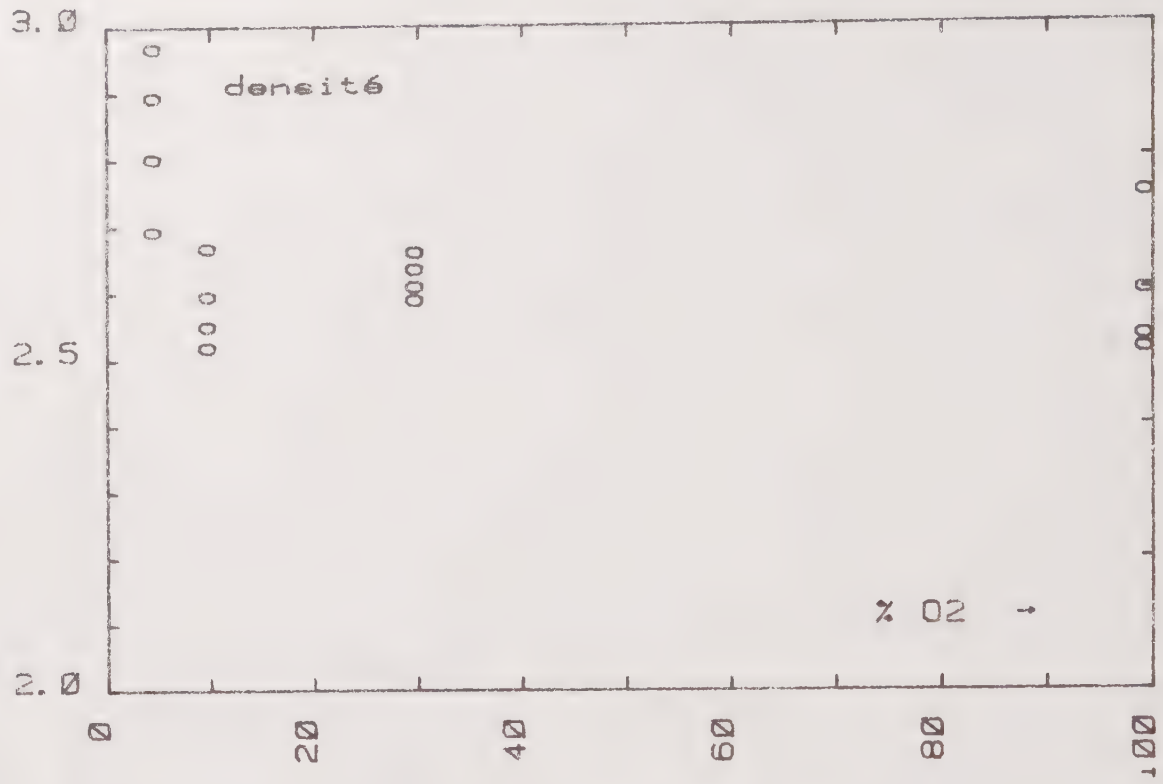


Fig. VII.5 - Variation de la densité des couches en fonction du pourcentage d'oxygène présent dans le gaz de décharge

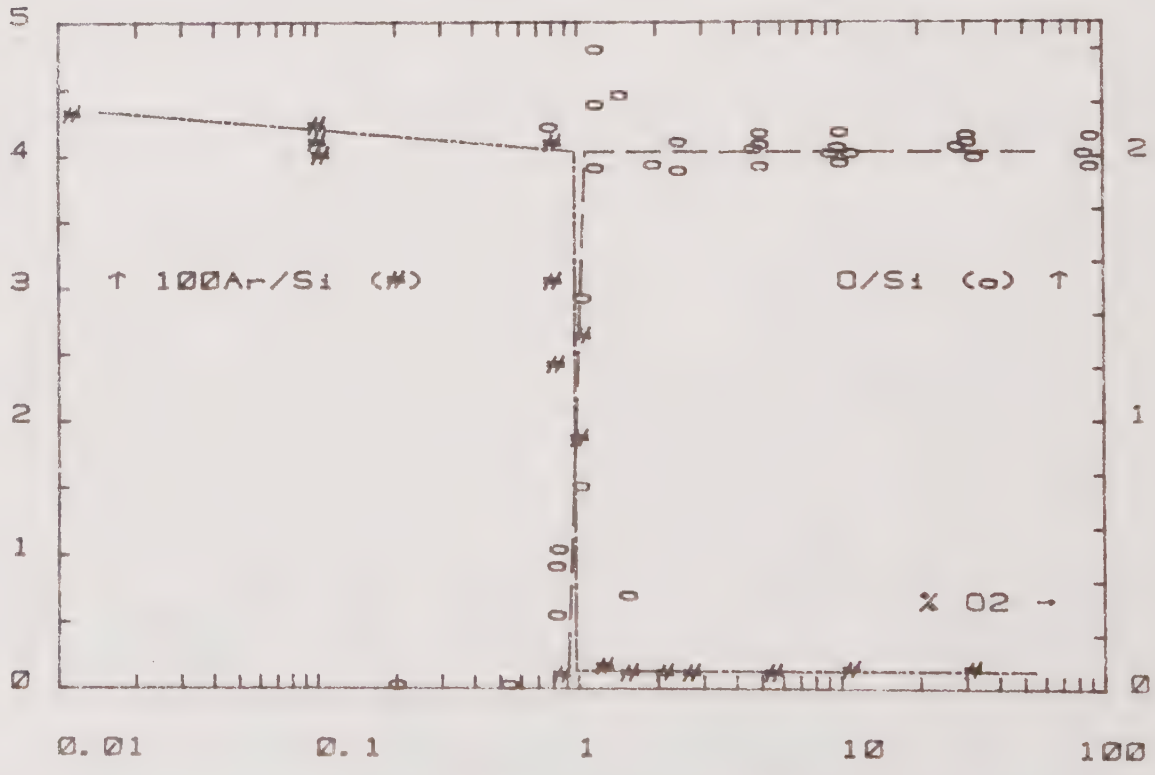


Fig. VII.6 - Composition des couches en fonction du pourcentage d'oxygène

Le comptage des ^{4}He donne après étalonnage la quantité d'^{18}O présente dans la couche. Nous trouvons qu'il y a alors environ 3 atomes d'oxygène pour 10.000 atomes de silicium.

Nous remarquons qu'au-dessus de 1,5 %, la couche est stoechiométrique et qu'il n'y a pas d'Argon dans la couche. En dessous de 1 %, il n'y a plus d'oxygène dans la couche, en revanche il y a environ 2 % d'Argon.

La composition des couches déposées présente donc un saut brutal aux alentours de 1,5 % d'oxygène dans le gaz de décharge. Au-dessus de ce seuil, la composition est strictement stoechiométrique quels que soient les paramètres de dépôt,(du moins dans la gamme où nous les avons fait varier) et on ne trouve plus d'Argon. Ce seuil sera dorénavant noté p^{*}.

Cette transition est, à notre avis, le résultat le plus important que nous avons obtenu sur les couches. C'est aussi le plus intéressant du point de vue que nous nous sommes fixés, à savoir : quelle est l'influence du plasma sur la nature des couches minces déposées ?

VII.3.5. - Etude infra-rouge

Les quelques auteurs ayant étudié les spectres infra-rouge sur SiO_2 prétendent que les couches sont poreuses. Ils observent en effet des déplacements et des élargissements de bandes d'absorption, en particulier celle située à 1100 cm^{-1}.

Nous avons voulu savoir si les couches que nous déposons étaient poreuses. M. RICHOU (CNET-Lannion) a réalisé une oxydation thermique sèche d'un substrat de Silicium (1100°C sous oxygène pendant 4 heures, ce qui donne une épaisseur de SiO_2 d'environ 2500 Å).

Nous avons réalisé une couche de SiO_2 (10 % O_2) dont nous avons tracé le spectre I.R. Nous avons ensuite placé cette couche pendant 3 heures sous oxygène à 350°C. Afin éventuellement de saturer des liaisons SiO qui ne l'étaient pas. Le résultat est le suivant. Les trois spectres I.R. (fig. VII.7) sont strictement superposables. Nous en concluons que les couches que nous déposons ne sont pas poreuses. Le désaccord avec les résultats que nous trouvons dans la littérature provient probablement que

.../...

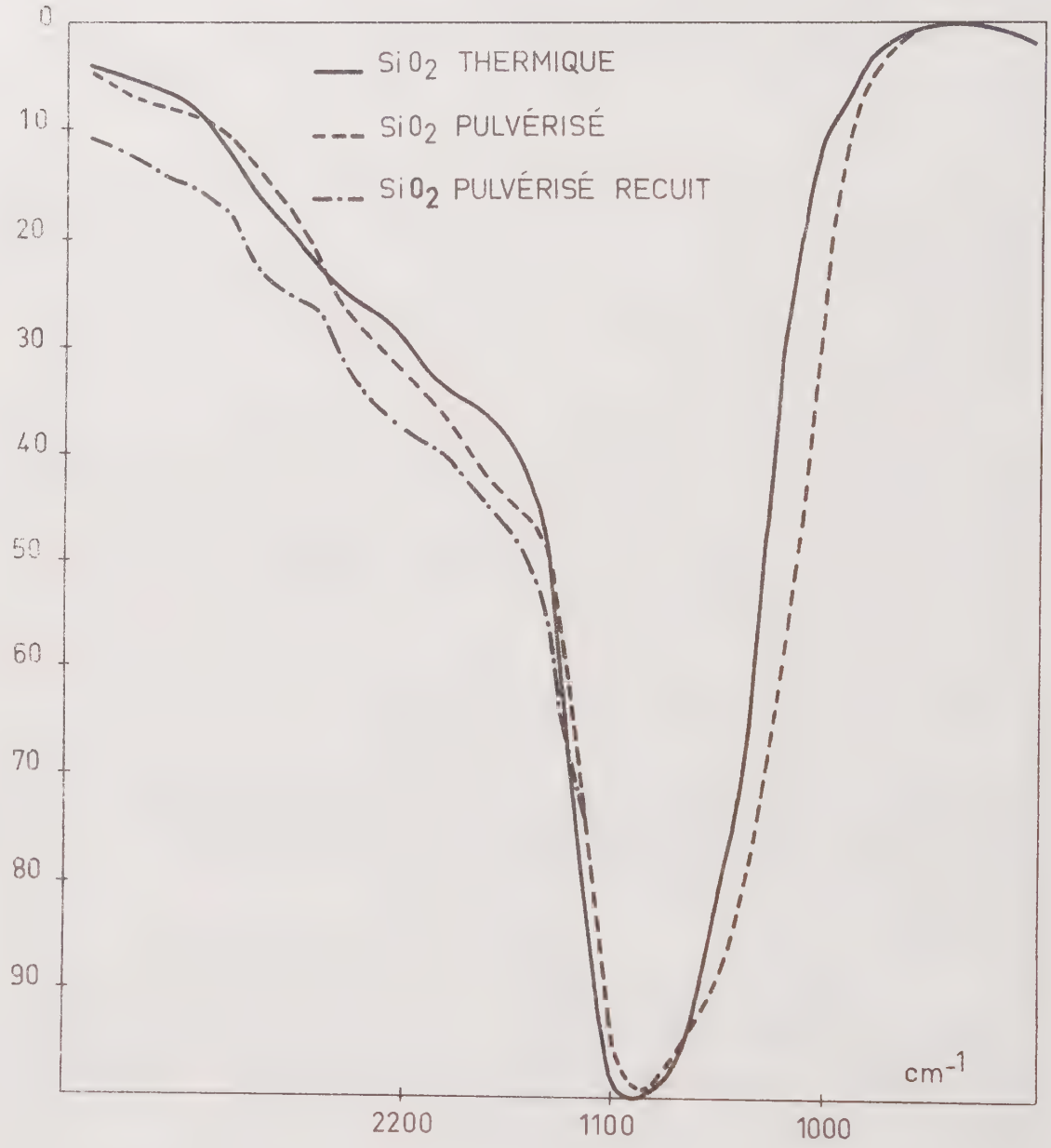


Fig. III. - Spectre d'absorption Infra-rouge sur SiO_2

notre vitesse de dépôt est plus faible (100 Å/mn contre 500 Å/mn typiquement) et que la porosité augmente quand la vitesse de dépôt augmente (VALETTA et al., 66). Cela peut s'expliquer ainsi : lorsque la vitesse de dépôt est faible, tout atome qui n'est pas piégé au bon endroit sur la couche retourne facilement en phase vapeur ou sur la cible (énergie de liaison plus faible) laissant ainsi du matériau de bonne qualité.

VII.4. - CORRELATION AUX PARAMETRES ELECTRIQUES DE LA DECHARGE

Nous avons observé le saut de composition quelle que soit la puissance appliquée sur la cible. La valeur de p^* variant pour chaque condition d'expérience. Cette variation est représentée sur la Fig. VII.8 où nous avons fait figurer la variation de la tension cible en fonction du pourcentage d'oxygène présent dans la décharge.

Nous remarquons des discontinuités dans ces courbes. Les discontinuités apparaissent à une certaine pression partielle d'oxygène, pour une puissance déterminée. Ces pressions partielles sont en fait ce que nous avons noté p^* ainsi que l'ont montré des mesures de composition des couches.

Nous remarquons de plus que p^* augmente lorsque la puissance augmente.

L'existence de p^* et son évolution en fonction de la puissance peuvent s'interpréter comme étant la conséquence de l'oxydation de la cible.

Lorsque la vitesse d'oxydation devient égale ou supérieure à la vitesse d'érosion de la cible, une couche continue d'oxyde recouvre celle-ci, changeant simultanément l'accord H.F. (variation de l'impédance de l'ensemble cible-plasma) et la tension d'autopolarisation de la cible. De plus, du fait que la nature de la surface pulvérisée change, le rendement de pulvérisation, ou du moins la grandeur accessible à la mesure, la vitesse de dépôt doit changer. C'est ce que nous avons reporté sur la figure VII.9, où nous avons fait figurer la vitesse de dépôt totale et la vitesse de dépôt équivalente en Silicium calculée de la façon suivante.

.../...

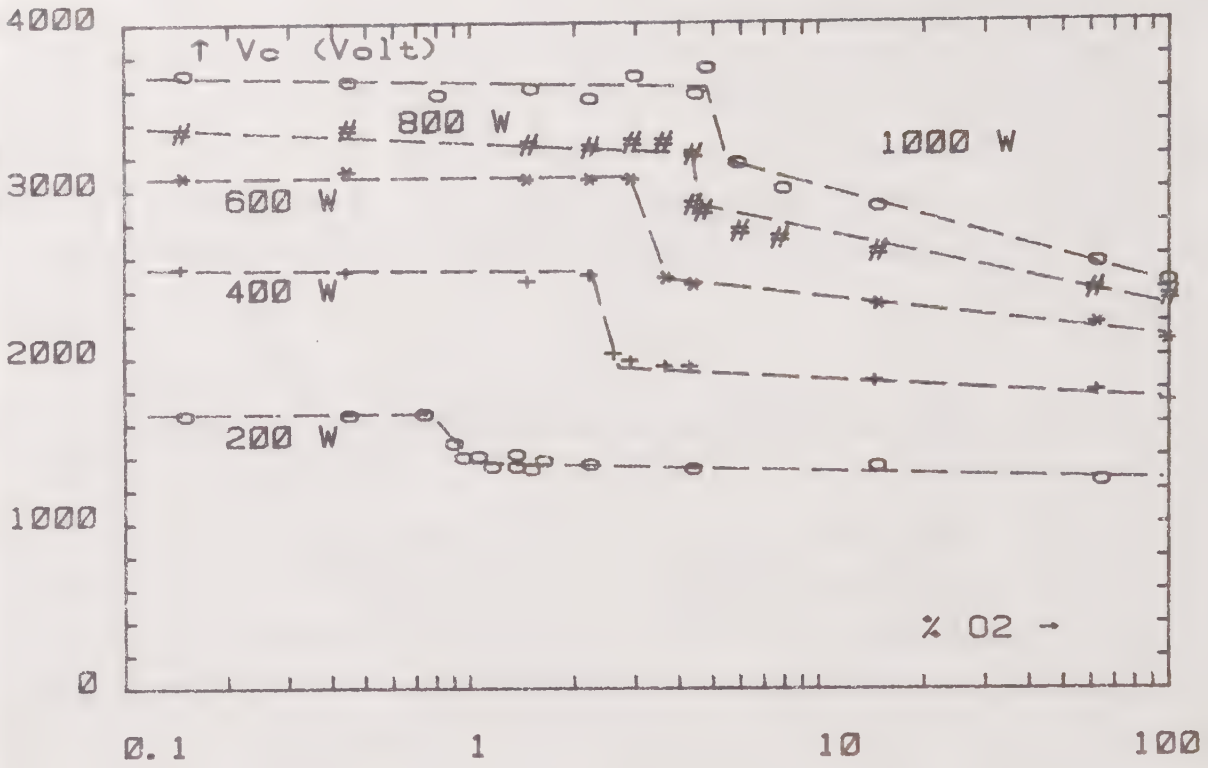


Fig. VII.8 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur les caractéristiques électriques de la décharge

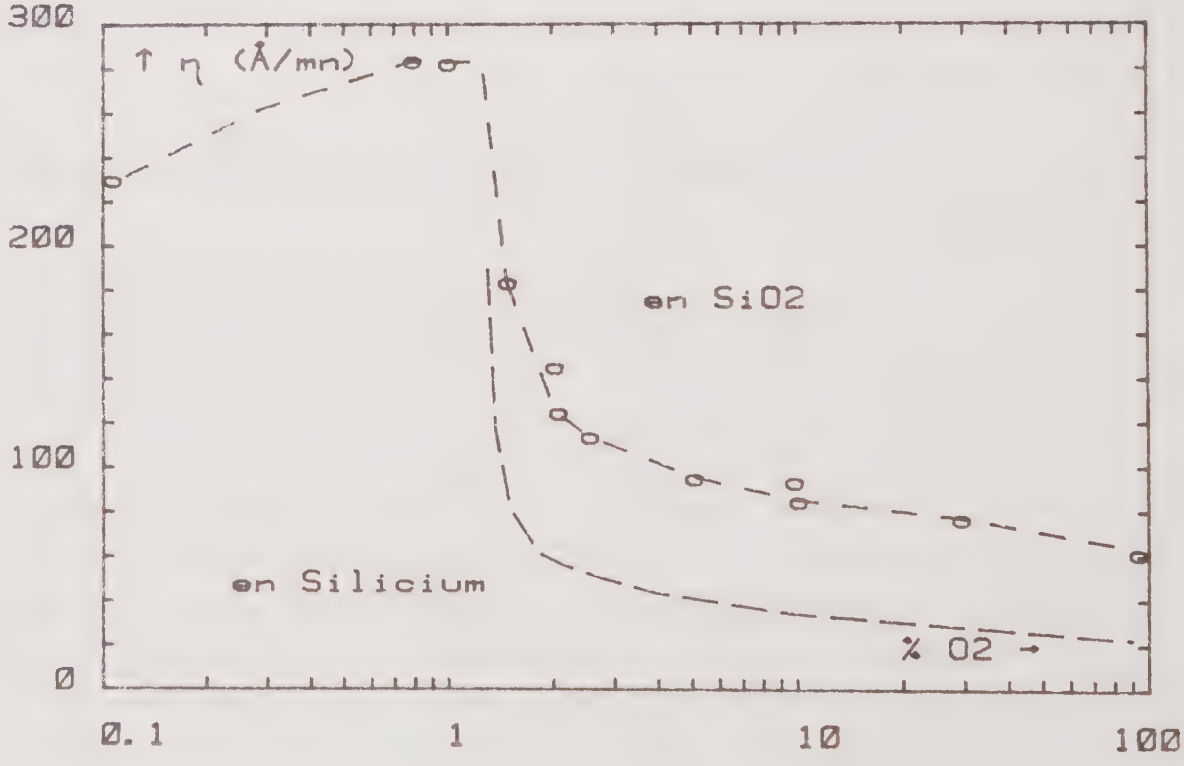


Fig. VII.9 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse de dépôt

Pour cela, nous avons mesuré la densité des couches déposées : 2,8 pour la silice ; 2,6 pour le Silicium. Sachant que la masse d'un atome de Si est de 28 et que la masse d'une molécule de SiO_2 est de 60, nous en déduisons la vitesse de dépôt équivalente en Silicium :

$$\eta' = \frac{\text{densité de } SiO_2}{\text{densité de Si}} \cdot \frac{28}{60} \cdot \eta_{SiO_2}$$

$$\eta' = 0,43 \times \eta_{SiO_2}$$

VII.5. - ETUDE DES PROCESSUS D'OXYDATION

L'oxydation d'une cible métallique en pulvérisation réactive peut être réalisée suivant plusieurs processus. A savoir : collision d'oxygène provenant du plasma (neutre, excité, ionisé) avec la cible ; ou chimisorption d'oxygène suivie d'une réaction d'oxydation.

Les processus d'oxydation ont surtout été étudiés récemment pour l'oxydation du GaAs, car l'industrie a besoin de bons isolants pour la passivation ou la fabrication de circuits (CHANG et SINHA, 76 ; CHESLER et ROBINSON, 78 ; YOKOYAMA et al., 78).

Moins récemment SCHROEN (68) a étudié les processus physiques d'oxydation se déroulant dans des plasmas d'anodisation et même proposé un modèle pour la réaction : le substrat isolant est porté à un potentiel négatif par les électrons du plasma (de façon un peu analogue à ce qui se passe pour la cible lors de la pulvérisation). Ce potentiel attire les ions O_2^+ et Ar^+. Les ions O_2^+ rentrent dans la surface de la cible en tant que neutres puis diffusent dans le matériau et réagissent pour former l'oxyde. Ce modèle est uniquement qualitatif.

Un modèle très similaire d'oxydation, toujours dans les plasmas d'anodisation, a été présenté par O'HANLON (69) qui rajoute un processus supplémentaire à celui de SCHROEN. A savoir que les ions O_2^+ sont accélérés par le champ dérivant du potentiel d'autopolarisation et sont directement implantés dans la cible. Ce modèle s'appuie sur des résultats expérimentaux antérieurs : WHITLOCK ET BOUNDEN (61) et THOMSON (61) par exemple.

.../...

Le mécanisme d'oxydation proposé par GREINER (74) ressemble aux précédents, si ce n'est que l'auteur rajoute le phénomène d'incorporation d'oxygène atomique, dans l'oxyde, qui diffuse ensuite à l'interface oxyde-métal. Ici non plus, il n'existe pas de modèle quantitatif.

OLIVE et al. (72) ont montré que lors de l'anodisation, les ions négatifs ne jouaient aucun rôle alors que DRAGILA et al. (76) ont proposé un modèle théorique de l'anodisation H.F. du Si basé que la production de O^- à l'interface plasma-oxyde. Cette théorie est incomplète car elle fait intervenir un paramètre ajustable, mais elle s'accorde bien avec les résultats expérimentaux.

En définitive, LESLIE et KNORR (74), concluent que les paramètre sont si nombreux et si dépendants les uns des autres qu'il est impossible de formuler un modèle quantitatif complet. Et ceci d'autant plus qu'il existe un grand nombre de différences entre l'oxydation dans un plasma d'anodisation et l'oxydation dans un plasma de pulvérisation. (Par exemple, l'énergie mise en jeu dans le premier cas est beaucoup plus faibl que dans le second).

En ce qui concerne la pulvérisation réactive de métaux en atmosphère d'oxygène, quelques auteurs ont observé des variations brutales dans les vitesses de dépôt et ont attribué cela à la création d'oxyde à la surface de la cible. Une étude bibliographique (que nous pensons complète) montre que c'est le cas pour HOLLAND et CAMPBELL (68) sur la pulvérisation de Ta ; STIRLING et WESTWOOD (71) pour Al ; HELLER (73) sur Fe, Co ; SHINOKI et ITOH (75) sur Zr ; DONAGHEY et GERATHY (76) sur Ti ; WU et GREENE (79) sur Ti et TiC.

En ce qui concerne le mécanisme, on peut supposer que la vitesse d'oxydation de la cible est proportionnelle au flux de particules oxydante provenant du plasma (neutres, excitées, ionisées) et que l'épaisseur d'oxyde formé est identique quel que soit le procédé utilisé (plasma de pulvérisation ou d'anodisation). Dans ce cas l'épaisseur limite de l'oxyde est de l'ordre de 100 Å (GREINER, 74, RITCHIE, 76).

.../...

De ces expériences d'oxydation à basse température (< 100°C conduisant à des couches d'oxyde d'épaisseur faible (typiquement 100 Å), on peut en déduire que le taux d'oxydation y(x) de la cible, suit une loi de la forme :

$$y(x) = A(p) \exp (- x/x_o) \qquad \text{VII.3}$$

y est mesuré par exemple en $g.cm^{-2}.sec^{-1}$, p est la pression partielle d'oxygène, A (p) est une fonction croissance de p, x_o une constante de l'ordre de 10 Å (GREINER, 74), x est l'épaisseur d'oxyde formé. La variation de y(x) lorsqu'on augmente p est représentée sur la figure VII.10.

Avec HELLER (73), nous supposerons que le rendement de pulvérisation de l'oxyde pur est inférieur à celui du métal pur ($R_{ox} < R_{me}$). (Cf. discussion au § VII.6.2) et que le rendement R(x) pour une couche d'oxyde d'épaisseur x varie de la façon suivante :

$$R(x) = R_{ox} + (R_{me} - R_{ox})\, e^{\frac{-x}{c}} \qquad \text{VII.4}$$

où c est une constante qui caractérise la formation d'une couche complète d'oxyde. R(x) peut être mesuré en $g.cm^{-2}.sec^{-1}$ comme y(x) et mesure alors la vitesse d'érosion de la cible. R(x) vaut R_{me} pour x = 0 et R_{ox} pour $x >> 0$.

Si la vitesse d'érosion R(x) est supérieure à la vitesse d'oxydation, y(x), quelle que soit x l'épaisseur de l'oxyde (Fig. VII.11) alors il n'y a pas de formation d'oxyde à la surface de la cible.

Si, en revanche, y(x) > R(x), un oxyde se forme à la surface de la cible. Deux cas se présentent alors selon les formes exactes de y(x) et de R(x) (Fig. VII.12).

Premier cas : y(x) n'intersecte R(x) qu'en un seul point pour R(o) = y(o). Cela se produira pour une certaine valeur de la pression partielle d'oxygène P (que nous démontrerons ci-dessous comme étant égale à p^*). En-dessous de cette valeur de p^* R(x) > y(x), il n'y a pas de formation d'oxyde. Au-dessus de p^*, un oxyde d'épaisseur x_1 se forme, et la vitesse d'érosion est $R(x_1)$. Si p continue d'augmenter le point représentatif S se déplace sur R(x) pour atteindre R_{ox}. La courbe représentative de la vitesse d'érosion est alors celle représentée sur la figure VII.12.a.

.../...

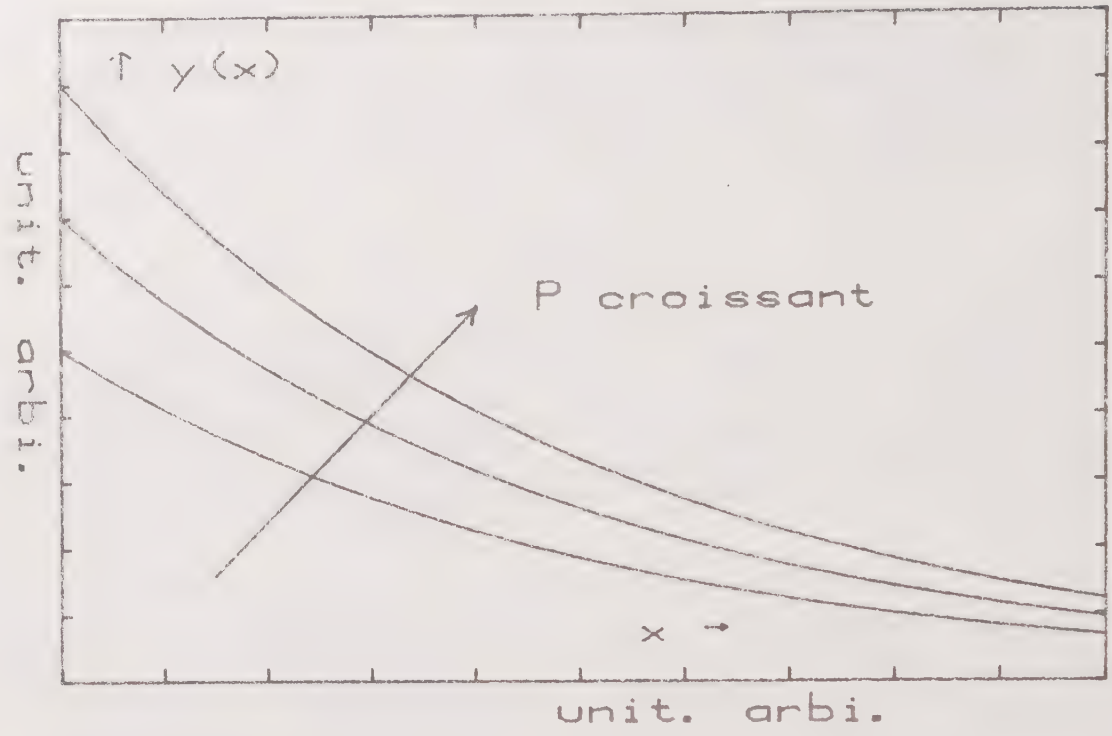


Fig. VII.10 - Variation de la vitesse d'oxydation en fonction de l'épaisseur d'oxyde déjà formé

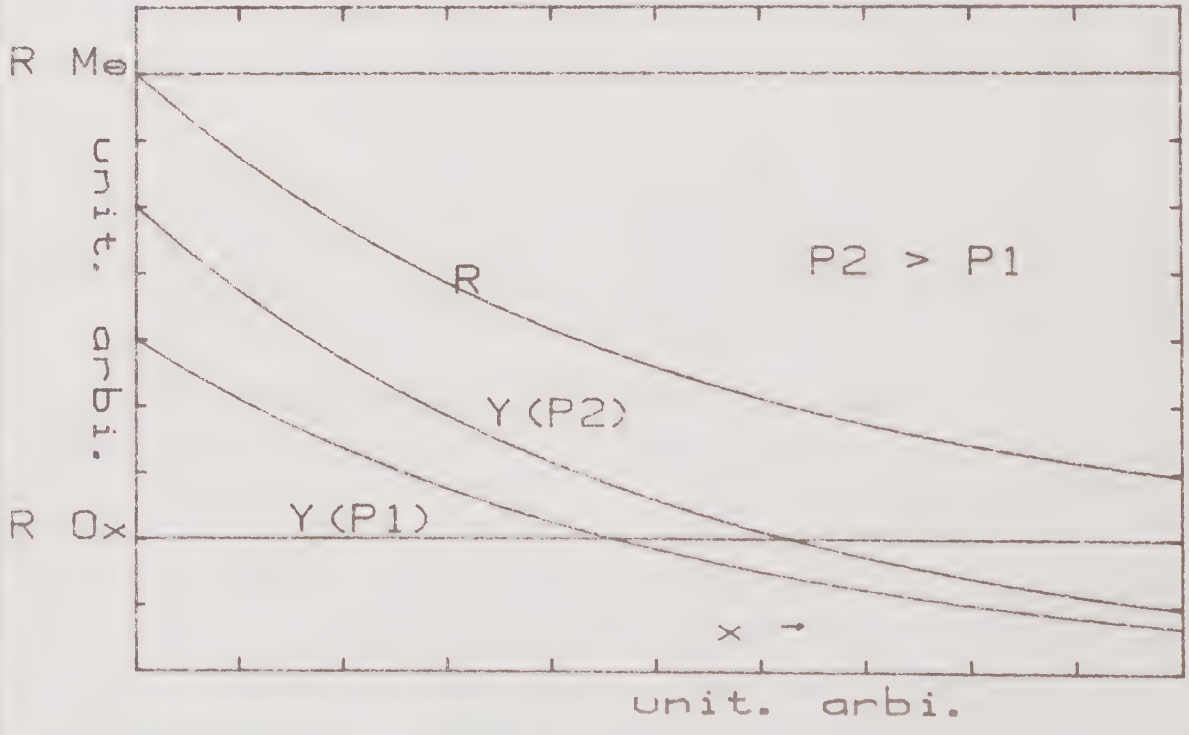
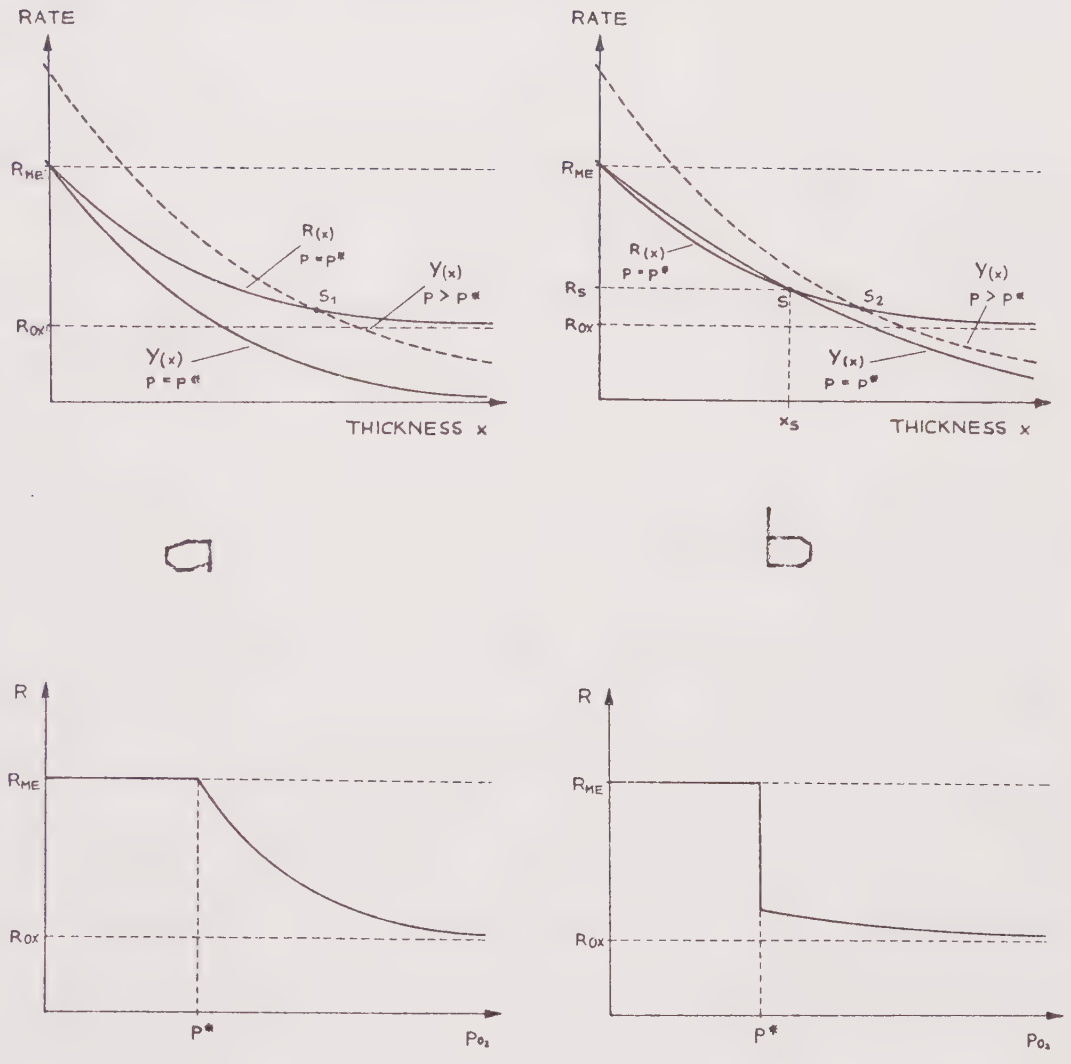


Fig. VII.11 - Représentation de la vitesse d'oxydation Y et de la vitesse d'érosion R



tiré de HELLER, 73

Fig. VII.12 - Etude de l'oxydation d'une cible

Deuxième cas : Lorsque $y(o) = R(o)$, la courbe $y(x)$ intersecte $R(x)$ en un deuxième point x_2. p est alors égal à p^*. Le point figuratif est S_2 sur la figure VII.12. Dans ce cas, une couche d'oxyde d'épaisseur constant est maintenu et $R(x) = R(x_2)$.

Si $p > p^*$, le point figuratif S_2 se déplace le long de $R(x)$. La courbe de vitesse d'érosion en fonction de p est représentée sur la figure VII.12.b.

$$\begin{array}{lll} \text{Si} & p < p^* & R(x) = R_{me} \\ & p = p^* & R(x) = R(x_2) \\ & p > p^* & R(x) = R(x) \end{array}$$

Les mesures effectuées par HELLER sur du Fe et du Co ont montré que l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partiell p d'oxygène appartient aux deuxième cas.

A l'aide du modèle précédent, nous pouvons expliquer pourquoi p^* augmente, lorsque la puissance augmente.

Lorsque la puissance augmente, R(o) se trouve déplacé vers le haut des graphes de la figure VII.12. Il est donc nécessaire d'augmenter p pour faire en sorte que y(o) devienne égal à R(o). Ce qui revient à dire que p^* doit augmenter.

VII.6. - Discussion

Il semble maintenant évident que l'existence de p^* soit due à l'oxydation de la cible. Néanmoins, plusieurs problèmes se posent, à savoir :

- Quel est l'agent oxydant ?

- Lorsque $p > p^*$, nous observons une réduction d'un facteur 3 de la vitesse de dépôt. Peut-on déterminer théoriquement cette réduction ?

- De tous les auteurs cités ayant observé une variation rapide de la vitesse de dépôt, aucun n'a observé de variation brutale de composition. La transition du métal à l'oxyde se faisant graduellement. Comment expliquer la variation que nous avons observée ?

.../...

VII.6.1. - Nature de l'agent oxydant

VII.6.1.1. - Vérification préliminaire

La vitesse d'érosion n'est pas directement accessible à la mesure. Afin de déterminer ce qui se passe sur la cible, il nous faut comparer le calcul du nombre d'atomes pulvérisés au nombre d'atomes arrivant sur le substrat (mesuré).

a/ - Calcul du nombre d'atomes arrivant sur le substrat N_g

Soit η la vitesse de dépôt en $\mathring{A}.mn^{-1}$, soit d la densité du matériau déposé, M sa masse volumique, N le nombre d'Avogadro ; alors le nombre N_S d'atomes arrivant sur le substrat par seconde et par unité de surface est :

$$N_s = \frac{\eta \cdot 10^8}{60} \cdot \frac{d\,\mathcal{N}}{M} \qquad \text{VII.5}$$

Pour le silicium η = 200, d = 2,8, M = 28 → $N_S = 2.10^{15}$ at sec^{-1} cm^{-2}
Pour la silice η = 80, d = 2,6, M = 60 → $N_S = 3,5\ 10^{14}$ molécules. sec^{-1} cm^{-2}
ou encore $1,0\ 10^{15}$ at. $sec^{-1}.cm^{-2}$.

b/ - Calcul du nombre d'atomes pulvérisés N_p

1ère méthode : Au paragraphe II.2.2, nous avons montré que la loi de Child Langmuir s'appliquait dans le cas de la pulvérisation. Cela nous a permis de calculer la densité de courant d'ions venant frapper la cible. Si V_c = 2000 V et d = 2 cm (dimension de la gaine de la cible), nous trouvons $J_i = 2.10^{-4}$ A/cm^2. Le nombre d'ions N_p en découle :

$$N_p = \frac{J}{q} = 1,3\ 10^{15}\ at.cm^{-2}\ sec^{-1}$$

2ème méthode : Nous pouvons calculer le nombre d'atomes pulvérisés si nous connaissons le nombre d'ions incidents sur la cible et le rendement de pulvérisation.

Les ions incidents seront ceux du plasma qui franchiront la limite de l'espace sombre pour rentrer dans le champ d'accélération de la cible.

.../...

Nous supposerons qu'il n'y a pas de mouvement ordonné des ions dans le plasma.

Nous savons que le nombre de particules de masse M venant frappe une unité de surface pendant une unité de temps est donné par la formule classique :

$$N'_p = \frac{n\bar{v}}{4}$$

où n est la densité volumique de ces particules, v leur vitesse moyenne

$$\bar{v} = [8\ k\ T/(\pi M)]^{1/2}$$

Nous supposerons que :

- les ions sont des ions Argon

- la température des ions est de 300 K

- le plasma étant globablement neutre, la densité d'ions est égale à la densité d'électrons.

- la densité électronique vaut $n_e = 10^{11}\ cm^{-3}$. Nous l'avons mesuré dans un précédent chapitre à partir de la caractéristique impédance-fréquence d'une sonde sphérique immergée dans le plasma.

- les rendements de pulvérisation du Si et de la silice sont voisins de 1.

Nous trouvons ainsi tous calculs faits :

$$N'_p = 9{,}9.10^{14}\ at.cm^{-2}.sec^{-1}$$

c/ - Conclusions

Nous ne pouvons pas faire de comparaison précise car nous manquons actuellement de précision sur les mesures de J_i et de n_e. Néanmoins, N_s, N_p, N'_p étant voisins, nous pouvons en déduire qu'une grande proportion des atomes pulvérisés arrivent sur le substrat et que leur diffusion hors du volume défini par les deux électrodes est négligeable.

.../...

VII.6.1.2. - Possibilité d'oxydation

a) - Nous allons calculer le nombre de molécules, N_{ox}, venant frapper la cible lorsque $p = p^*$, afin de comparer ce nombre à ceux calculés précédemment.

$$N_{ox} = \frac{n\bar{v}}{4}$$

avec $\bar{v} = (8\ k\ T/\pi M)^{1/2}$

$$n = \frac{P}{kT}$$

Donc $N_{ox} = p(2\ \pi mp.k.T)^{1/2}$ mp : masse proton

Soit numériquement :

$$N_{ox} = 2{,}68.10^{22}\ P(\text{Pascal}) = 3{,}6\ 10^{20}\ P(\text{Torr})$$

avec $p^* = 10^{-4}$ Torr, nous trouvons :

$$N_{ox} = 3{,}6\ 10^{16}\ \text{at.cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$$

De façon approximative, il y a environ dix fois plus de molécules d'oxygène à venir frapper la cible que d'ions argon.

b) - *Conclusion*. Il y a au moins deux possibilités pour que la vitesse d'oxydation à p^* soit égale à la vitesse d'érosion. Il faut :

i - Soit admettre qu'une molécule sur 10 se fixe sur la cible, c'est-à-dire que le coefficient de collage soit de 0.1.

ii - Soit admettre qu'1/10 des molécules d'oxygène est dissocié en atomes d'oxygène et que ce sont les atomes qui oxydent la cible. Le coefficient de réaction devant être très proche de 1 car l'oxygène atomique est beaucoup plus réactif que l'oxygène moléculaire. En effet, il est très électornégatif et à tendance à mettre en commun son électron périphérique. Une preuve expérimentale est donnée par ROSNER et ALLENDORF, 64, qui observent lors de l'oxydation thermique sèche du molybdène vers 1100°C que la probabilité d'attaque du M_o par l'oxygène atomique est de plus de deux magnitudes plus grande que pour l'oxygène moléculaire. Dans le même ordre d'idée, BOUCHIER et al., 79, ont montré dans une étude de la nitruration du silicium par pulvérisation ionique réactive, que l'azote moléculaire n'était pas un agent nitrurant efficace.

.../...

VII.6.1.3. - Conclusion

Nous pensons que l'oxygène atomique est un bon candidat pour être l'agent oxydant et cela d'autant plus qu'il existe dans la décharge sous forme métastable (comme nous le verrons) donc encore plus actif. Cela revient à dire que la vitesse d'oxydation de la cible dépend essentiellement de la fabrication d'oxygène atomique dans le plasma.

VII.6.2. - Etude de la vitesse de dépôt

Nous allons essayer de voir dans ce chapitre pourquoi la vitesse de dépôt baisse d'un facteur 3 lorsque p devient plus grand que p^*.

VII.6.2.1. - Vérification préliminaire

Précédemment, nous avons posé que le rendement de pulvérisation du métal ($R_{ox} < R_{me}$) et que le rapport entre les deux rendements était égal au rapport des vitesses de dépôt mesurées.

Les rendements de pulvérisation des métaux peuvent être calculés à partir d'une théorie due à SIGMUND (69) (Cf. aussi COLLOBERT, 75). On peut démontrer que le rendement de la majorité des oxydes peut aussi être calculé à l'aide de la même théorie, pourvu que l'on assimile leur énergie de liaison en surface à leur chaleur d'atomisation (KELLY et al., 73). On calcule ainsi que le rapport R_{ox}/R_{Me} vaut 1,7 compté en nombre total d'atomes pour SiO_2/Si. Cela veut dire que la silice se pulvérise mieux que le métal. Si on compte le rendement en atomes de Silicium (1/3 du nombre d'atomes dans une molécule de Silice), on trouve 0,6 pour ce même rapport.

Nous trouvons expérimentalement des vitesses de dépôt de 230 Å/mn pour le métal et de 80 Å/mn pour la silice. Puisque nous avons démontré précédemment que tout le matériau pulvérisé se retrouvait intégralement sur le substrat, nous pouvons en conclure que le rapport R_{ox}/R_{me} compté en nombre total d'atomes est relié aux vitesses de dépôts, η, par la relation :

$$\left(\frac{R_{ox}}{R_{me}}\right)_{exp.} = \frac{\eta_{ox} \times 3}{\eta_{me} \times 1} \times \frac{d_{ox}}{d_{me}}$$

soit

$$\left(\frac{R_{ox}}{R_{me}}\right)_{exp.} = 0,97$$

Au lieu de 1,7 théorique.

.../...

Par rapport à la théorie, le rendement de l'oxyde est donc trop faible d'un facteur 1,7/0,97 = 1,75.

VII.6.2.2. - Discussion

Nous pouvons formuler plusieurs hypothèses pour expliquer cette réduction :

a) - Hypothèse 1 :

On suppose que la cible est constituée d'un matériau dont la formule chimique s'écrirait "SiO_n".

Si on note x_i la fraction molaire du matériau i dans la formule chimique, le rendement de pulvérisation doit s'écrire :

$$(R_{ox})_{exp} = x_{me}\, S_{me} + X_{oxygène}\, S_{oxygène}$$

Nous avons calculé S_{me} et $S_{oxygène}$ suivant la théorie de Sigmund et trouvé $S_{me} = 0,9$; $S_{oxygène} = 1,87$.

Nous en déduisons :

$$0,97 \times 0,9 = \frac{1}{n} \times 0,9 + \frac{1-n}{n}\ 1,87$$

Soit n = 1,01.

La formule chimique du composé pulvérisé serait donc SiO.

b) - Hypothèse 2 :

On suppose que la décharge est modifiée lorsque la cible est recouverte d'oxyde. En particulier puisque l'oxydation est un phénomène de surface, nous pouvons penser que le coefficient d'émission secondaire se modifie avec l'oxydation.

Test de l'hypothèse

Le courant circulant dans la gaine est composé d'un courant ionique et d'un courant électronique secondaire.

$$I = I^+ + I^- = I^+(1 + \gamma) \qquad \text{VII.6}$$

.../...

Par définition γ est le coefficient d'émission secondaire de Townsend. Le nombre d'atomes pulvérisés dépend donc de γ et peut être calculé :

$$N = R \frac{I}{1+\gamma} \qquad \text{VII.7}$$

Nous avons montré dans un chapitre précédent que si P est la puissance affichée au générateur, la puissance réellement appliquée à la cible, P_c, est $P_c = KP$ avec $K < 1$.

Nous aurons donc :

$$\frac{N_{ox}}{N_{si}} = \frac{R_{ox} \cdot h \cdot P_{ox}}{(1+\gamma_{ox}) V_{c_{ox}}} \cdot \frac{(1+\gamma) V_{c_{si}}}{R_{si} h \cdot P_{si}}$$

Soit encore :

$$\frac{N_{ox}}{N_{Si}} = \frac{R_{ox}}{R_{si}} \frac{P_{ox}}{P_{si}} \cdot \frac{V_{c\,si}}{V_{c\,ox}} \cdot \frac{1+\gamma_{si}}{1+\gamma_{ox}} \qquad \text{VII.8}$$

les conditions expérimentales étant les suivantes :

$V_{csi} = 2000$ V ; $P_{Si} = 350$ W ; $\gamma_{si} = 0{,}05$ [HAGSTRUM] $R_{SI} = 0{,}9$

$V_{cox} = 2000$ V ; $P_{ox} = 500$ W ; $\gamma_{SiO_2} = 0{,}5$ (BATANOV, PETROV, 60)

$R_{ox} = 1{,}5$.

Nous devrions donc avoir en théorie :

$$\frac{N_{ox}}{N_{Si}} = 2{,}57$$

au lieu de 0,97 observé expérimentalement.

Par rapport à la théorie, le rendement de l'oxyde est donc trop faible d'un facteur 2,6. Pour faire concorder la théorie avec l'expérience, nous pouvons dans la formule ci-dessus : soit modifier le rapport R_{ox}/R_{si} (c'est ce que nous avons fait dans l'hypothèse 1), soit modifier γ_{ox}. Il faut prendre $\gamma_{ox} = 3$ pour cela.

Cela suppose que l'émission électronique secondaire soit fortemen augmentée (x 60) et nous oblige donc, pour savoir si cela est réaliste à étudier le phénomène d'émission électronique secondaire lui-même.

.../...

VII.6.3. - Etude de l'émission électronique secondaire

Il existe au moins trois types d'émission secondaire : potentielle, cinétique, de champ.

VII.6.3.1. - Emission potentielle

Le mécanisme par lequel un électron sort d'un solide fait généralement intervenir deux électrons situés dans la bande de valence à la surface du métal.

Lorsqu'un ion s'approche suffisamment près de la surface pour que les fonctions d'onde de l'atome et du solide se recouvrent, un électron de la bande de valence quitte le métal par effet tunnel pour aller sur l'état fondamental de l'ion incident, le neutralisant. Un deuxième électron récupère l'énergie laissée par le premier et devient ainsi un électron excité, appelé Auger, qui quittera le solide si son niveau d'énergie est supérieur à la barrière de surface et si il est dirigé dans la bonne direction.

Il faut donc :

$\varepsilon V_i = 2 \varphi$

ε : charge de l'ion d'énergie potentielle V_i

φ : travail de sortie du métal. Pour le Si polycristallin = 4,85 eV (MICHAELSON, 77)

Des mesures expérimentales donnent pour de l'Ar^+ d'énergie nulle sur du Si (111) : γ = 0,02 (HAGSTRUM, 60). Pour Ar^+ sur du verre (N° 46), on trouve γ = 0,5 (BATANOV, 61).

Il est à noter que lorsque la masse de l'atome incident diminue, γ augmente puisque V_i augmente. Ainsi nous aurons :

$$\gamma_{Ar^+} < \gamma_{O^+} < \gamma_{H^+}$$ (MAHADEVAN, 65)

Il est à noter aussi que lorsque l'atome incident n'est pas un ion mais un atome excité métastable, il y a émission secondaire si le critère d'énergie est satisfait. GREENE (50) suggère que le métastable

.../...

est ionisé en approchant d'un métal, puis il est ensuite neutralisé par neutralisation Auger. Le mécanisme est donc identique à celui des ions de faible énergie et $\gamma_m \equiv \gamma_i$.

VII.6.3.2. - Emission cinétique

Elle est une fonction croissante de l'énergie de la particule incidente et peut se produire même si le critère d'énergie n'est pas satisfaisant (WATERS, 58).

Pour des ions Argon de 2 KeV, on trouve pour Si(111) $\gamma = 0,05$ et pour le verre $\gamma = 0,5$.

Comme pour l'émission potentielle, l'émission cinétique augment lorsque la masse de l'ion incident décroît. De plus, pour les ions molécu laires une faible fraction de l'énergie potentielle disponible est effectivement utilisée pour extraire des électrons du métal. Probablement car des niveaux vibrationnels de la molécule sont excités (PROPST, LUSCHER, 6 On a donc :

$$\gamma_{O_2^+} < \gamma_{O^+}$$

VII.6.3.3. - Emission de champ

Il s'agit de l'émission d'électrons à la surface des conducteur sous l'effet de la température T, du champ électrique E. Cette émission est souvent traitée de façon distincte selon la valeur de la température. On parle ainsi de l'émission thermoionique (RICHARDSON) pour les tempéra tures élevées (> 1000 K), de l'effet Schottlay lorsque s'ajoute à la température l'effet d'un champ électrique, de l'émission de champ (FOWLER NORDHEIM) dans le cas des champs électriques très intenses (> 10^9 V/m) avec la correction de Dolan-Dyke pour les températures supérieures à la température ambiante.

Une étude globale de l'émission électronique par un métal de travail de sortie φ a été effectuée par MURPHY et GOOD (56). On trouvera une autre étude complète dans ROHRBACH (71).

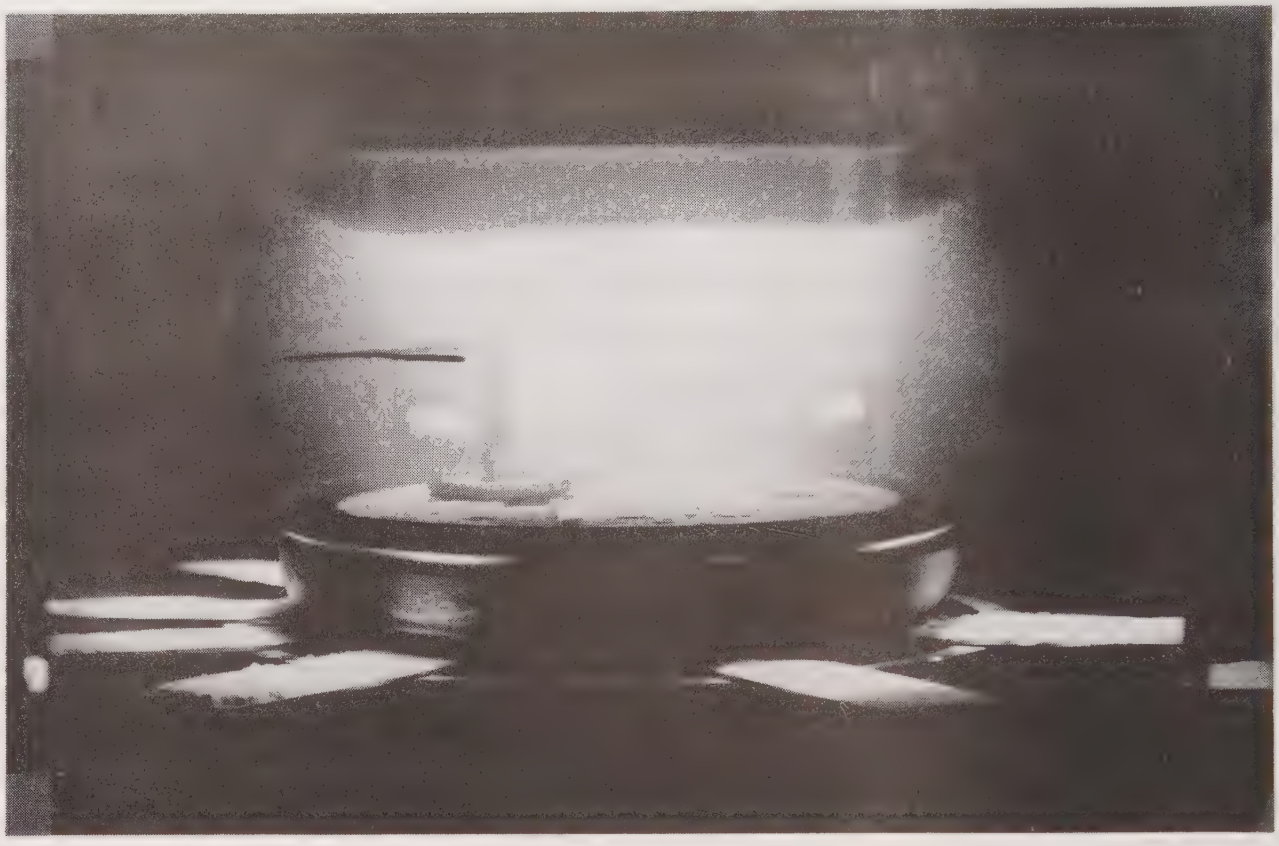
.../...

Ordres de grandeur : Si φ = 4 eV, E = $1,17.10^{9}$ cm^{-1} alors J = 5 A/m^{2}. Ce qui correspond à plusieurs fois le courant ionique incident sur la cible, donc à des valeurs équivalentes de γ de l'ordre de 5 ("équivalente" car ce n'est pas de l'émission électronique secondaire). Cela correspond d'ailleurs aux résultats obtenus par KISLIUK (59) lors de l'étude de l'amorçage d'une décharge dont la distance inter-électrode était faible.

VII.6.3.4. - Conclusions

Si la baisse de la vitesse de dépôt que nous avons observée est due à l'augmentation de l'émission électronique secondaire, seule l'émission de champ pourrait convenir comme explication. Il nous faudrait donc expérimentalement détecter ces électrons secondaires. Nous verrons dans le paragraphe suivant que nous avons effectivement mis en évidence ces électrons secondaires, mais que nous n'avons pas pu mesurer leur nombre de part et d'autre de p^{*}.

VII.6.3.5. - Mise en évidence des électrons secondaires



On distingue de haut en bas :

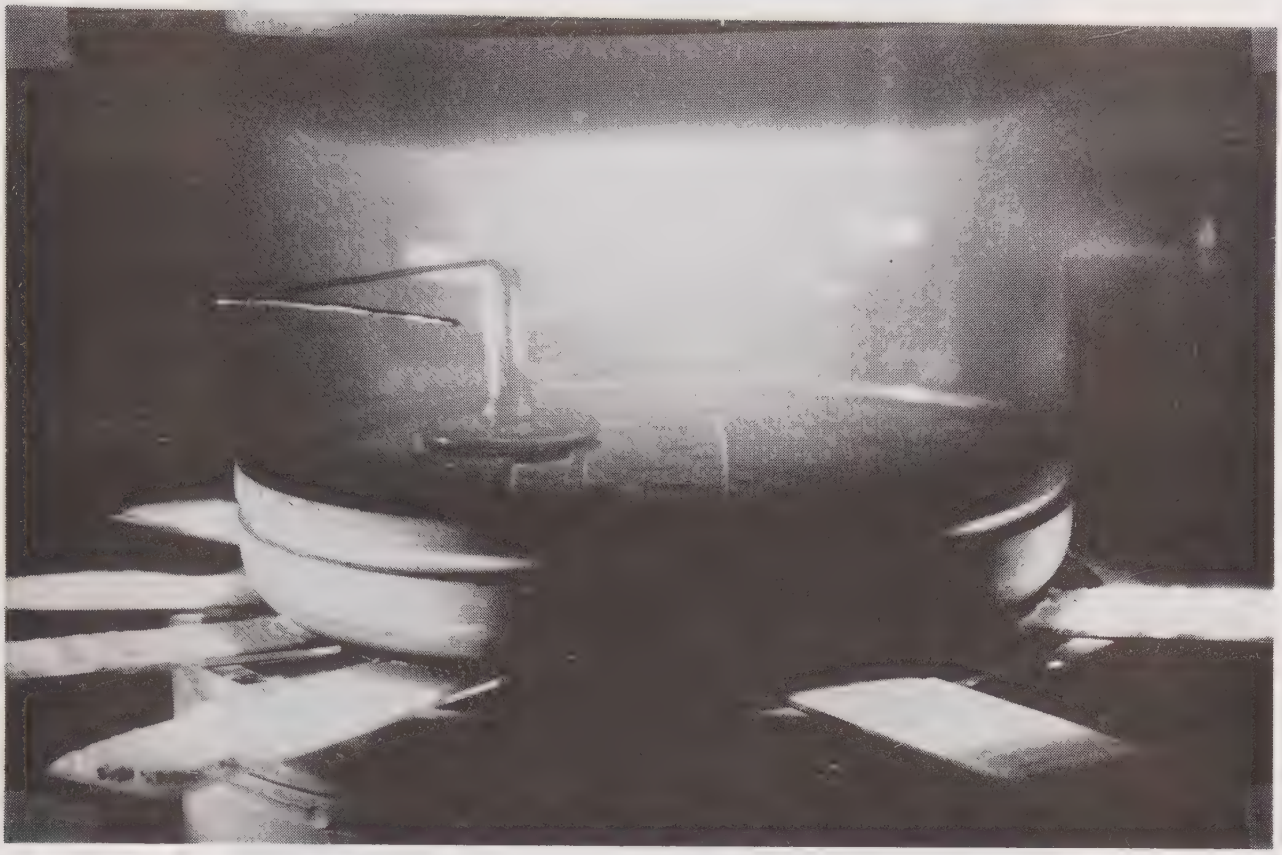
- en haut, la cible, légèrement mauve, entourée de son anneau de garde

- l'espace sombre est très bien délimité

- on distingue dans l'espace sombre et dans le plasma une zone lumineuse qui part du bord de la cible en faisant un angle de 30° avec la verticale (surtout visible à gauche). Cette zone est courbe dans l'espace sombre montrant qu'elle est due à des particules qui suivent les lignes de champ. Ce phénomène lumineux ne peut être dû qu'aux électrons secondaires.

- sur le porte-substrat, nous avons placé, dans un support isolant un fil métallique. De plus, nous avons déposé une fine couche de phosphore sur le porte-substrat. Nous distinguons sur celui-ci l'ombre du fil métallique. Prouvant ainsi que l'excitation des phosphores n'est pas dû à des photons, mais bien à des électrons secondaires.

.../...



- en-dessous du porte-substrat nous avons placé 6 plaquettes recouvertes de phosphores. Nous distinguons sur ces plaquettes une zone lumineuse bien délimitée. La limite intérieure est due à l'ombre du porte-substrat, la limite extérieure coïncide avec la zone lumineuse qui part de la cible (cela est bien visible sur la troisième plaquette à gauche).

Sur la première plaquette à gauche nous distinguons l'ombre du fil métallique.

Tout se passe comme si on effectuait une image de la cible sur le porte-substrat, avec un certain rapport de grandissement.

.../...

Nous avons déposé en bas de l'enceinte de pulvérisation, c'est-à-dire environ 40 cm plus bas que la cible, deux plaquettes recouvertes de phosphores. Sur une des plaquettes nous avons déposé une lamme porte-objet de microscope sans phosphore.

On distingue deux phénomènes :

- une zone sombre et une zone brillante sur les plaquettes. La zone sombre est due à l'ombre du porte-substrat. La zone brillante correspond aux phosphores excités.

- les phosphores situés sous la lamelle porte-objet ne sont pas excités, preuve que ce ne sont pas les photons qui excitent les phosphores.

Si les phosphores sont excités loin de la cible, c'est que les particules excitantes sont bien originaires de la cible.

.../...

VII.7. - Etude des raies d'émission de SiI

VII.7.1. - Expériences

Nous présentons sur la figure VII.14 le graphe de l'évolution de l'intensité d'une raie de SiI (3905 Å) en fonction de la distance à la cible, pour différentes valeurs de la pression partielle d'oxygène.

Nous observons qu'au voisinage de la cible, l'intensité du SiI décroît rapidement. Nous ne pouvons déterminer la limite entre l'espace sombre et le plasma que pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à p^*.

Si nous étudions plus finement la décroissance de l'intensité de SiI sur les premiers mm à partir de la cible, nous pouvons démontrer que cette décroissance est exponentielle et que nous pouvons déterminer ainsi un libre parcours moyen λ de désexcitation du Silicium en posant :

$$I_x(Si) = I_o \exp(-x/\lambda) \qquad \text{VII.9}$$

Sur la figure VII.15 nous avons reporté les différentes valeurs de λ déterminées à partir de la figure précédente en fonction de la pression partielle d'oxygène (et non plus en fonction du pourcentage). Trois phénomènes sont à remarquer :

i/ en dessous de p^*, λ reste constant
ii/ à p^*, λ augmente d'un facteur 5 environ
iii/ au-dessus de p^*, λ croît linéairement avec la pression d'oxygène

VII.7.2. - Discussion

Nous avons déjà vu au chapitre IV qu'au voisinage immédiat de la cible (qq mm) l'intensité du silicium neutre décroît exponentiellement. Le taux de croissance est lié à la nature de l'interaction existant entre la cible et la particule au moment où celle-ci est éjectée. Cette décroissance est due à des transitions non radiatives. Les processus non radiatifs intervenant ne mettent pas en jeu la structure de bande du matériau pulvérisé, car commme il a déjà été montré, la surface du matériau

.../...

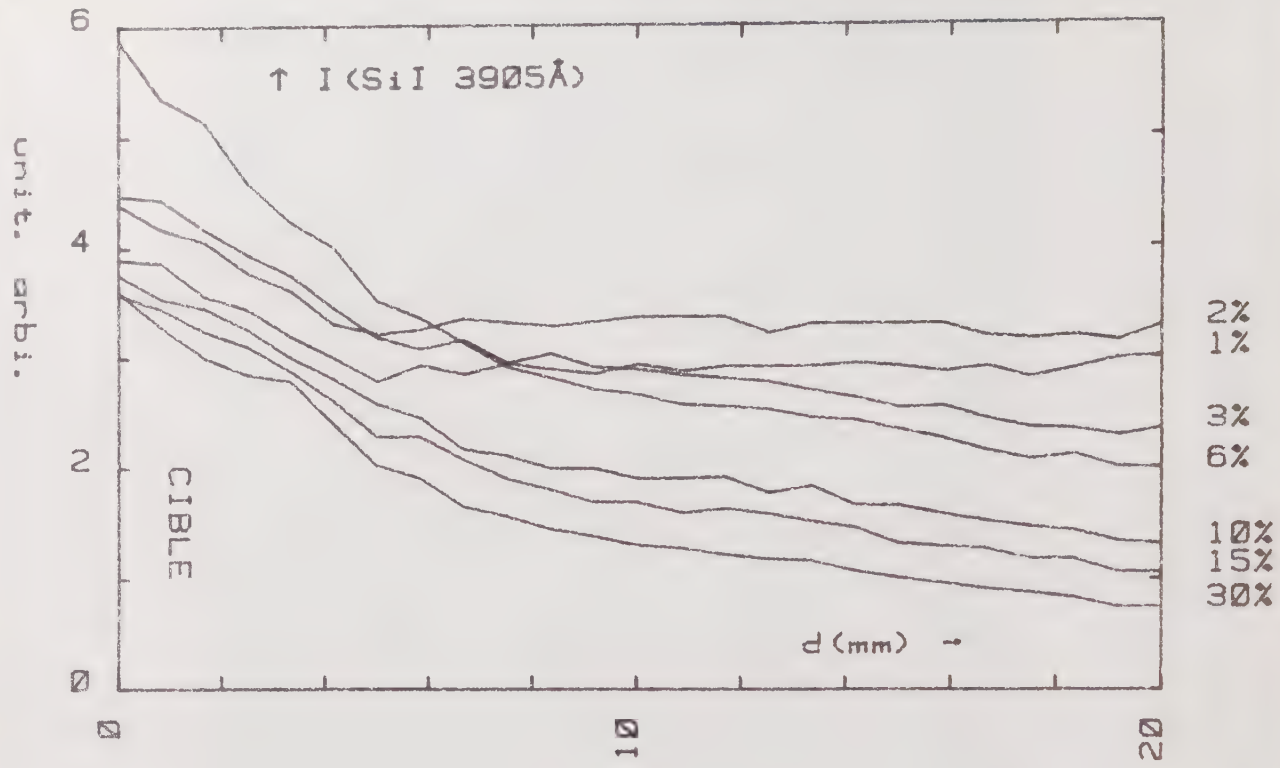


Fig. VII.14 - Evolution de l'intensité d'une raie du silicium neutre au voisinage de la cible

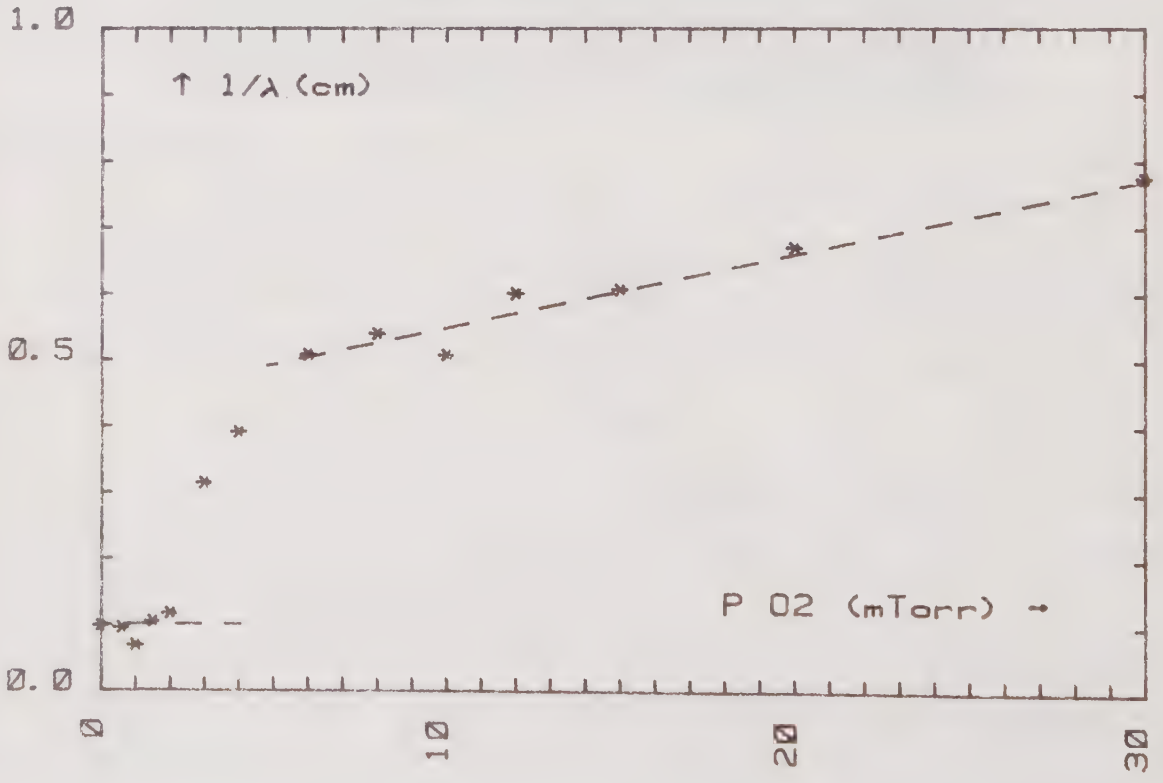


Fig. VII.15 - Détermination de la section efficace de désexcitation à partir des libres parcours déterminés sur la figure précédente

pulvérisé présente plutôt un continuum de niveaux, que ce matériau soit métallique ou isolant. L'excitation se fait dans les collisions entre deux atomes de la cible à travers des processus appelés diabatiques (croisement de courbes de potentiel). On trouvera en Annexe D une étude plus complète du potentiel d'interaction entre deux atomes lors d'une collision.

Nous interprétons alors nos résultats, tant que $p < p^*$, par la désexcitation non radiative du silicium, du fait que le taux de décroissance ne varie pas avec la pression d'oxygène du gaz de décharge.

Lorsque $p > p^*$, nous observons que le taux de décroissance varie linéairement avec la concentration d'oxygène dans la décharge. Si nous supposons que la désexcitation est bien due à l'oxygène alors la section efficace de quenching que nous pouvons calculer à l'aide de la figure VII.15 vaut :

$$\sigma = 3{,}5.10^{-16} \text{ cm}^2$$

ce qui est bien sûr très important.

VII.8. - Etude en emission de SiII

VII.8.1. - Expérience

Nous avons, de la même façon que pour le SiI, tracé l'évolution du SiII entre la cible et le substrat. Les phénomènes remarquables se produisent là aussi dans l'espace sombre. L'intensité de SiII croît à la lisière de la lueur négative pour rester constante dans celle-ci.

Nous avons représenté sur la figure VII.16 le résultat du dépouillement obtenu pour deux valeurs de pressions d'oxygène et pour la raie SiII 6347 Å. Nous constatons une décroissance de l'intensité sur les 20 premiers mm, jusqu'à la lisière de l'espace sombre.

.../...

VII.8.2. - Discussion

Nous allons essayer de déterminer quels sont les phénomènes qui régissent ce comportement.

Mise en forme du problème

Hypothèse :

On va supposer qu'en un point x de l'espace sombre (figure VII.1 de dimension L, l'intensité du SiII est due à :

i - l'excitation d'un atome de Si provenant de la cible sur le niveau SiII étudié.

ii - l'excitation d'un ion provenant d'une distance supérieure à x et inférieure à L sur ce niveau SiII étudié. Cet ion se dirigeant vers la cible dans le champ électrique de l'espace sombre.

Remarque 1 :

- La vitesse de désexcitation du niveau observé est de l'ordre de 10^{-8} sec
- Le champ électrique (s'il est constant) est de l'ordre de 1000 V/cm.
- La vitesse acquise par un ion Si se déplaçant dans un tel champ au bout de 2 cm est celle d'un atome de 2 KeV d'énergie

soit : $v = \left(\frac{2eE}{m}\right)^{1/2} = 10^5$ m/sec

- Cet ion parcourt donc 2 cm en 2.10^{-7} sec.
- Conclusion : Nous pouvons raisonnablement poser qu'un ion excité se désexcite sur place.

Remarque 2 :

Nous supposerons que le libre parcours moyen correspondant à l'excitation de tous les niveaux de l'ion sont égaux. Nous le noterons λ.

.../...

Remarque 3 :

Nous supposerons l'existence de deux sources d'ions à savoir :

a/ Les atomes provenant de la cible. Ainsi que nous l'avons montré dans un chapitre précédent, on peut considérer que les atomes de Si, s'ils font des collisions dans le gaz, ont néanmoins un mouvement d'ensemble de la cible au substrat, c'est-à-dire qu'ils ne reviennent pas vers la cible.

b/ Les neutres qui sont ionisés dans l'espace sombre et qui reviennent vers le substrat sous l'influence du champ électrique.

La probabilité d'observer SiII en x sera égale à P_1, la probabilité qu'un atome de Si provenant de x = 0 soit excité directement sur le niveau concerné, au point x à dx près, augmentée de la probabilité P_2 qu'un atome soit ionisé en $x_1 > x$, pris par le champ électrique et excité sur le niveau concerné en x, à dx près.

La probabilité P_1 est évidemment telle que :

$$P_1(x)\,dx = \frac{1}{\lambda}\, e^{-\frac{x}{\lambda}}\, dx \qquad \text{VII.10}$$

La probabilité P_2 s'écrit alors :

$$P_2(x) = \int_x^L \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{x_1}{\lambda}} \cdot \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{x_1 - x}{\lambda}}\, dx_1$$

$$= \frac{1}{\lambda^2} \cdot e^{\frac{x}{\lambda}} \int_x^L e^{-\frac{2x_1}{\lambda}}\, dx_1$$

$$= \frac{1}{2\lambda}\left(e^{-\frac{x}{\lambda}} - e^{-\frac{2L-x}{\lambda}} \right) \qquad \text{VII.11}$$

La probabilité totale s'écrit alors :

$$P(x) = \frac{3}{2\lambda}\, e^{-\frac{x}{\lambda}} - \frac{1}{2\lambda}\, e^{-\frac{2L-x}{\lambda}} \qquad \text{VII.12}$$

.../...

Nous allons déterminer si la courbe expérimentale peut être décrite par une équation de ce type ; pour cela, nous déterminerons une valeur de λ à partir des conditions initiales :

$$\begin{cases} P(0) = \frac{3}{2\lambda} - \frac{1}{2\lambda} e^{-2\frac{L}{\lambda}} \\ P(L) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{L}{\lambda}} \end{cases} \qquad \text{VII.13}$$

Résultats :

Nous obtenons les résultats représentés sur la figure VII.17. où l'expression analytique a été calculée pour 3 valeurs de λ.

Nous voyons ainsi la sensibilité du résultat à de faibles variations de conditions initiales.

Cela nous conduit à penser que le calcul fait pécédemment est représentatif du phénomène physique d'autant plus que les valeurs de λ trouvées (λ est rappelons-le le libre parcours moyen d'ionisation) sont très voisines de la dimension de l'espace sombre.

VII.9. - ETUDE DE LA DISSOCIATION DE L'OXYGENE

VII.9.1. - Expériences en émission

Nous avons étudié l'intensité émise par deux raies d'oxygène OI (7772 Å) et OI (8446 Å) ainsi que par une raie d'argon, ArI (5496 Å), dans l'espace sombre ainsi que la lueur négative. Nous présentons sur la figure VII.18 les résultats des mesures effectuées dans l'espace sombre ; dans la lueur négative, le comportement des raies est similaire Nous avons choisi d'étudier la raie d'argon correspondant à une transition d'un niveau 6 d vers un niveau 4 p car on peut supposer que le niveau 6 d est peuplé uniquement par des électrons, la transition optique vers le niveau fondamental étant autorisée.

Pour une pression partielle d'oxygène supérieure à p^*, nous remarquons que l'intensité de toutes les raies étudiées croît avec la

.../...

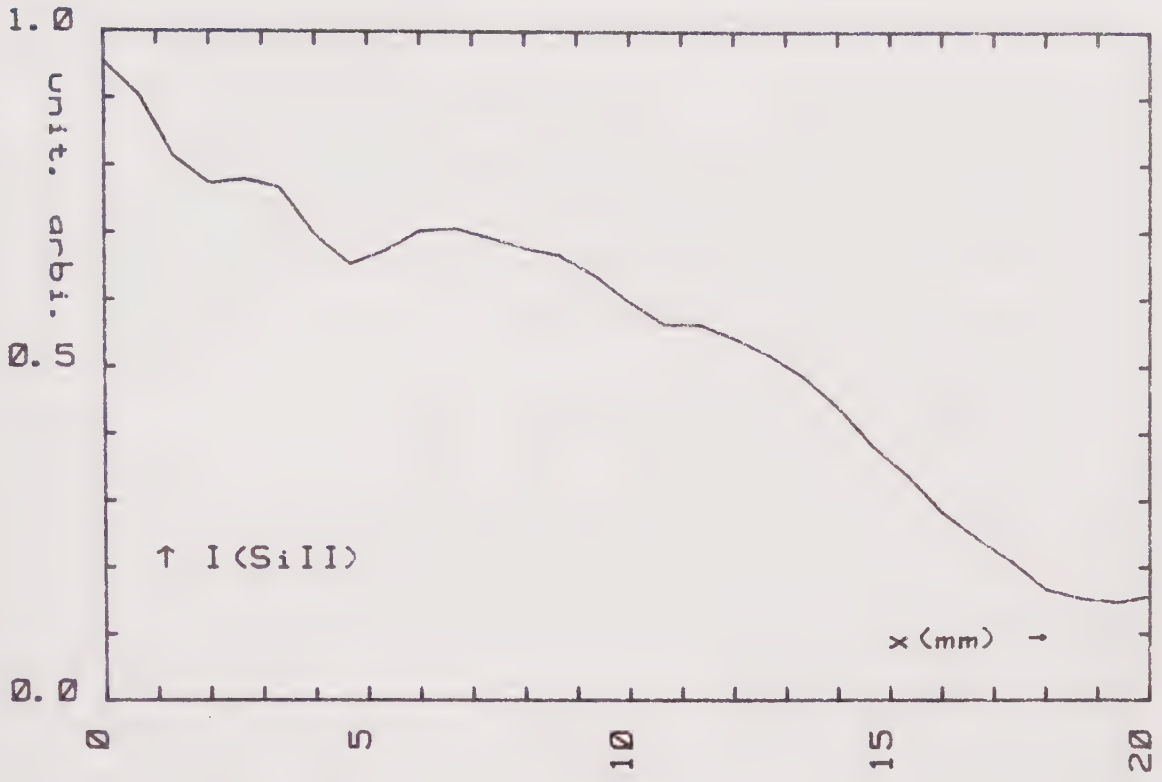


Fig. VII.16 - Variation de l'intensité d'une raie du silicium ionisé au voisinage de la cible

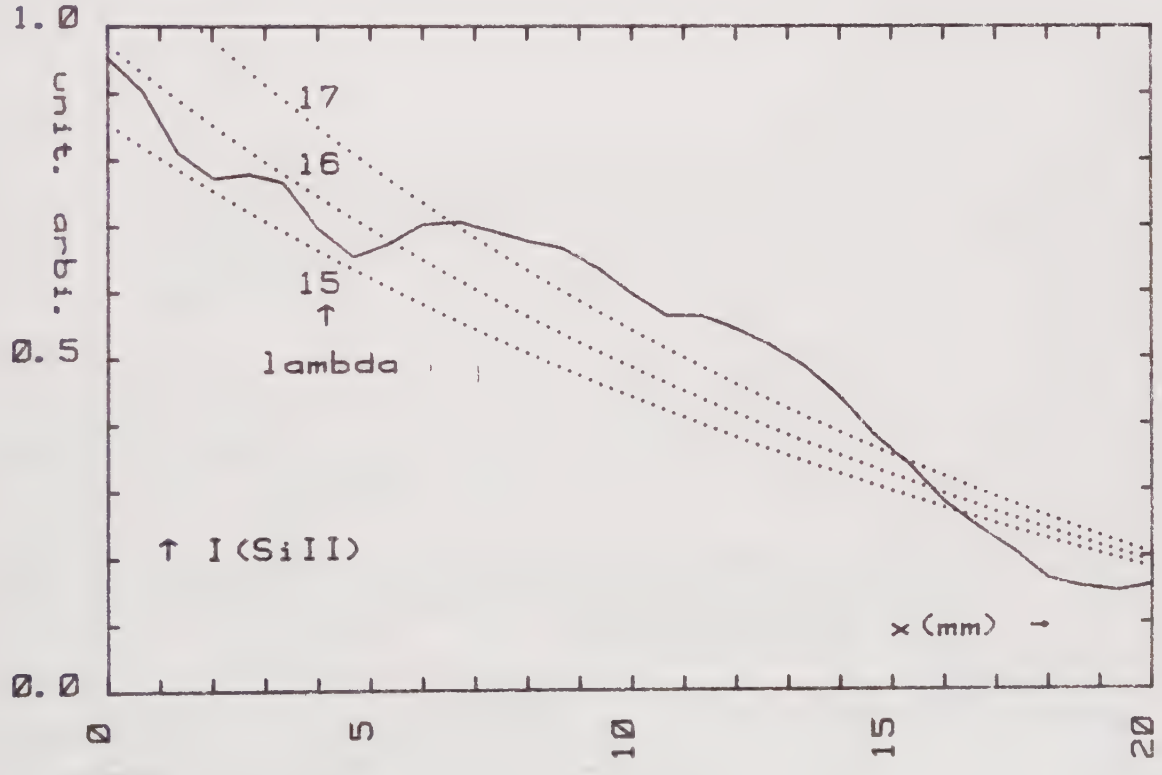


Fig. VII.17 - Comparaison de la théorie à l'expérience pour trois libres parcours moyens d'ionisation

puissance, ce qui est un comportement normal puisqu'alors la densité électronique augmente.

Pour une pression partielle d'oxygène égale à p^*, nous observons un comportement différent : alors que la raie d'argon évolue dans le même sens que précédemment, les intensités des raies de l'oxygène décroissent brutalement pour une puissance donnée.

VII.9.2. - Expériences en absorption

La concentration en atomes métastables d'argon a été mesurée en utilisant la méthode de Mitchell et Zemansky décrite précédemment. Le coefficient α défini comme étant le rapport de la largeur Doppler de la raie incidente sur la largeur Doppler du niveau absorbé vaut pour la raie ArI 6965 émise par la source (une lampe à argon de chez Philips) 1,67. La largeur Doppler de la raie d'absorption $\delta\sigma_D$ a été calculée en supposant que le niveau absorbant a une largeur Doppler correspondant à 300 K.

La principale incertitude de la mesure provient de la déterminatio de la profondeur d'absorption. Nous avons choisi la valeur intermédiaire entre le diamètre de l'électrode (12,7 cm) et le diamètre de l'enceinte (40 cm).

Les variations de la densité des métastables, notée $[Ar_m]$ sont représentées sur la figure VII.19 par l'intermédiaire du coefficient d'absorption A_L. En fonction de la pression partielle d'oxygène, nous notons :

. pour $p < p^*$, c'est-à-dire lorsque nous déposons du silicium pur, l'absorption reste constante lorsque la puissance augmente et correspond à une densité de métastable $[Ar_m] \sim 10^{11} cm^{-3}$.

. pour $p > p^*$, lorsque nous déposons de la silice, l'absorption ne varie pas non plus avec la puissance et la densité de métastable est moins grande : $[Ar_m] \sim 1.5\ 10^{10}\ cm^{-3}$.

. pour $p = p^*$, l'absorption va d'un plateau à un autre au fur et à mesure que l'oxyde est enlevé de la cible lorsque la puissance augmente.

.../...

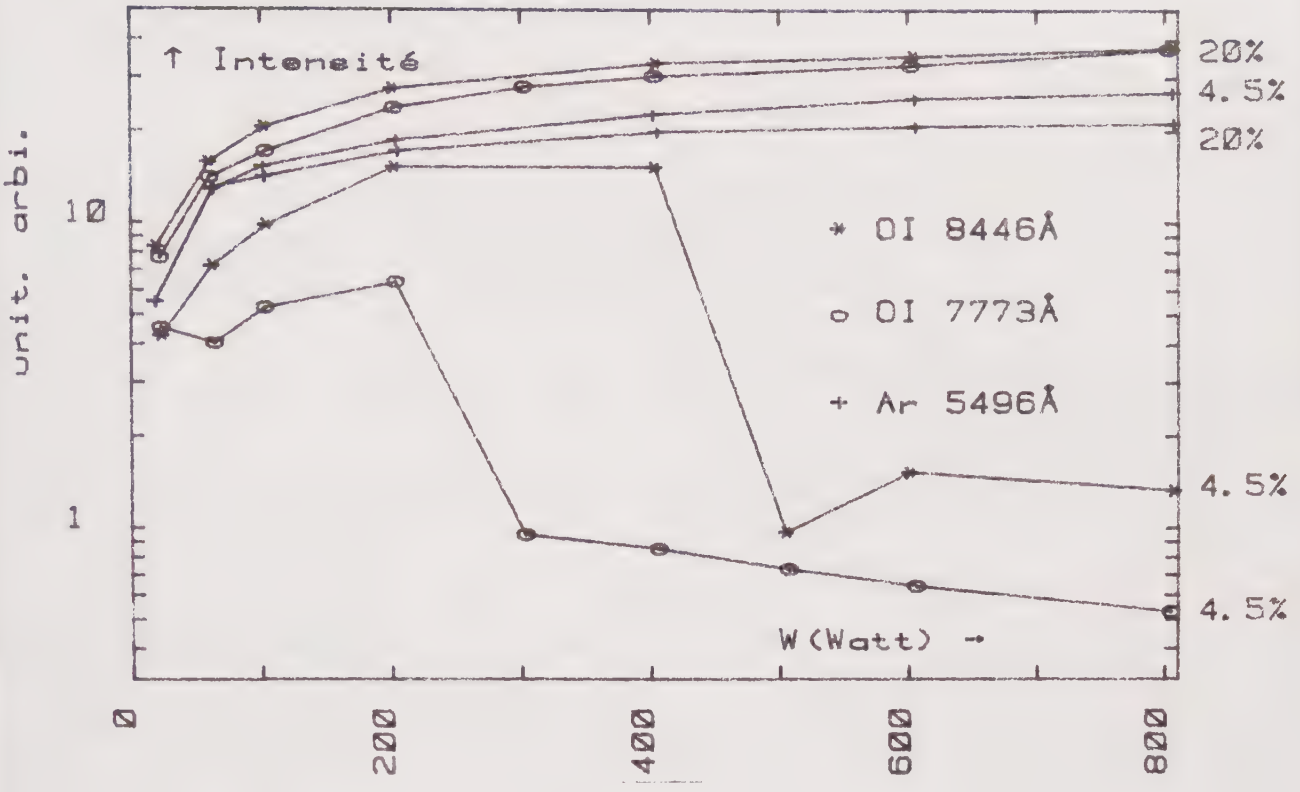


Fig. VII.18 - Variation de l'intensité des raies d'argon neutre et d'oxygène atomique neutre en fonction de la puissance

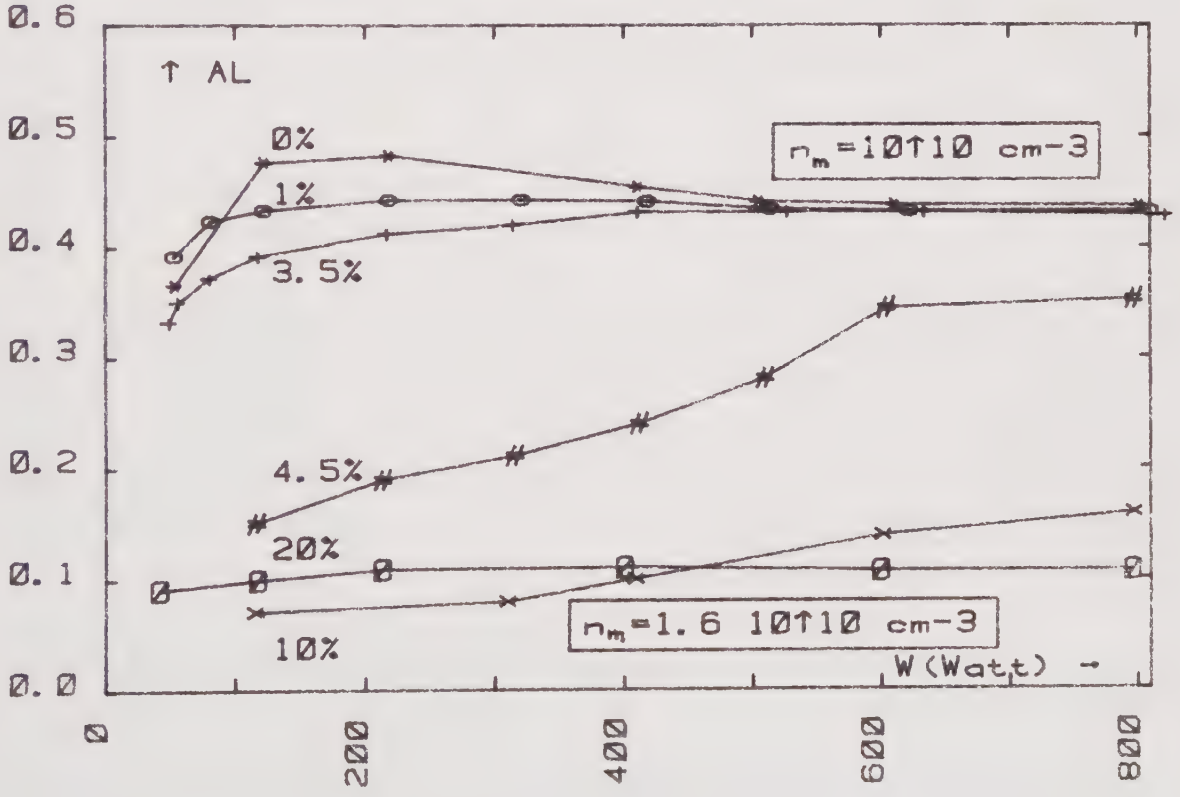


Fig. VII.19 - Variation de l'absorption de Ar^m en fonction de la puissance

VII.9.3. - Analyse cinétique

VII.9.3.1. - Argon

Nous savons (BENNET et al., 62, PIPER, 74) que l'argon métastable $Ar(^3P_2)$ dissocie l'oxygène moléculaire et excite les atomes d'oxygène résultants suivant les équations cinétiques suivantes :

$$Ar(^3P_2) + O_2 \xrightarrow{k_M^{O_2}} Ar + O + O \qquad \text{VII.14}$$

$$Ar(^3P_2) + O \xrightarrow{k_M^{O}} ArO[^3\Sigma^-, {}^3\Pi] \longrightarrow Ar + O^*(3^3P) \qquad \text{VII.15}$$

La constante de réaction est $k_M^{O_2} = 2.10^{-10}$ cm^{-3} sec^{-1} [PIPER et al., 73]. D'après PIPER et al., 81, la réaction VII.15 est une réaction permise par la règle des spins et la constante de réaction vaut :

$$k_M^{O} = (7,6 \pm 2,6).10^{-11} \text{ cm}^{-3}.\text{sec}^{-1}$$

Dans ces conditions, nous pouvons écrire, qu'à l'équilibre, l'équation régissant la concentration des métastables est :

$$[Ar_m] = \frac{[Ar].n_e.k_e^M}{\nu_m + n_e k_M^e + [O_2] k_M^{O_2} + [O] k_M^O} \qquad \text{VII.16}$$

où $[Ar_m]$, $[Ar]$, $[O_2]$, $[O]$, ne sont les densités respectives de l'argon métastable et neutre, de la molécule et l'atome d'oxygène, et des électrons. Les grandeurs k_M^i sont les constantes de réaction pour la destruction des métastables par les particules i. k_e^M est le coefficient pour l'excitation par des électrons. ν_M est la fréquence de destruction par diffusion des atomes métastables (vers les parois).

Nous devons évaluer chaque fréquence de destruction de l'équation VII.16 :

. la fréquence de diffusion ν_m est égale à $D\pi^2/h^2$ où h est la dimension du plasma (4 cm) et D est le coefficient de diffusion. D est en fait donnée dans la littérature par l'intermédiaire du produit D_p où p

.../...

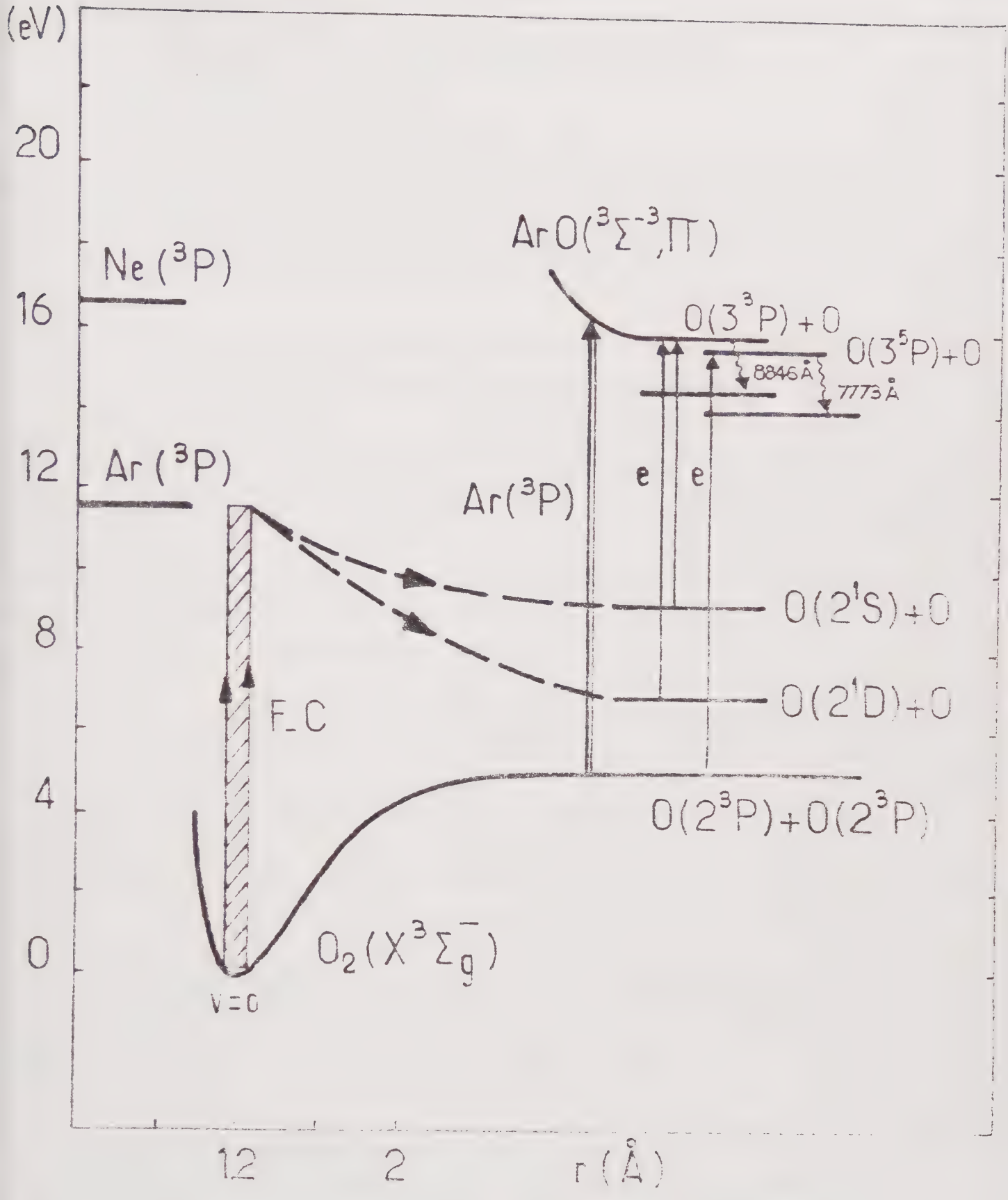


Fig. VII.20 - Surfaces de potentiel de O_2 (tiré de RICARD, COLLOBERT, MOISAN, 82)

est la pression [ELLIS, TWIDDY, 1969]

$$D_p \sim 48 \text{ cm}^2 \text{ Torr sec}^{-1} \qquad \text{VII.17}$$

Ainsi la valeur de ν_m^p est de l'ordre de $5\ 10^3$ sec^{-1}.

. $n_e k_M^e$ le terme de destruction par les électrons peut être calculé sachant que n_e est de l'ordre de $10^{10} - 10^{11}$ cm^{-3} et que k_M^e est de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-7}$ cm^{-3} sec^{-1} [DELCROIX et al., 76]. Les deux valeurs extrêmes pour $n_e k_M^e$ sont donc $10^3 - 10^5$ sec^{-1}.

. Les fréquences de destruction dues soit à l'oxygène moléculaire, soit à l'oxygène atomique sont de l'ordre de 5.10^2 sec^{-1}.

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsque la puissance augment (c'est-à-dire lorsque la densité électronique augmente), la densité d'argo métastable reste constante. Le plateau observé démontre donc que la densit des métastables est indépendante de la densité électronique. Cela provient ainsi que nous pouvons le voir à l'aide des calculs numériques précédents, de ce que lorsque la puissance est importante, le terme $n_e k_M^e$ est prépondérant dans l'équation VII.16. Ainsi nous écrirons :

$$[Ar_m] = \frac{n_e [Ar] k_e^m}{n_e k_n^e} = [Ar] \frac{k_e^m}{k_n^e} \qquad \text{VII.18}$$

Afin d'expliquer la transition observée dans $[Ar_m]$ lorsque la cathode s'oxyde, analysons maintenant l'expression VII.18 en utilisant la figure VII.18 et en y remarquant que l'intensité de la raie ArI (5496 Å) décroît pour une puissance donnée lorsque $p > p^*$.

La population du niveau Ar (6 d) pouvant s'écrire :

$$[Ar(6d)] = [Ar] \cdot \frac{n_e k_e^{6d}}{A(6d)} \qquad \text{VII.19}$$

où A[6 d] est la fréquence de transition du niveau 6 d, nous pouvons admettre que le terme $n_e k_e^{6d}$ décroît lorsqu'à puissance donnée nous passons la transition.

En remarquant de plus que les énergies des niveaux 6 d et $^3P_2$ sont du même ordre de grandeur (14 eV et 11,5 eV), nous pouvons admettre

.../...

que la fréquence de création des métastables $n_e k_e^M$ décroît aussi légèrement lorsque la cathode s'oxyde.

Ainsi donc, en tenant compte du fait que le terme $n_e k_e^M$ décroît légèrement lorsque p devient supérieur à p^*, la seule façon de permettre à $[Ar_m]$ de décroître dans l'équation VII.18 est d'augmenter fortement le terme de destruction $n_e k_M^e$.

Nous pouvons tenter d'expliciter ce fait en remarquant que la fonction de distribution en énergie des électrons peut être fortement perturbée par des collisions avec de l'oxygène moléculaire [CAPITELLI et al. 1980], de façon telle que le nombre d'électrons de faible énergie augmente aux dépens du nombre d'électrons énergétiques. En conséquence :
i/ le terme $n_e k_M^e$ croît, il suffit en effet de 2 eV pour détruire le métastable d'argon.
ii/ le terme $n_e k_e^M$ décroît, en effet l'énergie nécessaire à la création de Ar_m est de 11,5 eV, et se trouve dans la partie de forte énergie de la distribution électronique.

Ces deux mécanismes, qui vont dans le même sens, peuvent expliquer pourquoi la densité des métastables décroît lorsque la pression d'oxygène devient supérieure à la pression critique.

VII.9.3.2. - Oxygène

La cinétique de $O(^3P)$ est décrite par l'équation VII.15 précédente. Les états quintuplets $O(3^5P, 3^5S)$ ne peuvent être produits suivant cette même réaction, mais seulement par des collisions électroniques sur le fondamental $O(2^3P)$ avec $\Delta S = 1$. On a alors la réaction [BENNET et al. 62]

$$e + O(2^3P) \longrightarrow e + O(3^5S, 3^5P) \quad \text{VII.20}$$
$$\hookrightarrow 7773\ \text{Å}$$

Dans notre expérience, à faible pression partielle d'oxygène ($< p^*$), la raie OI à 8446 Å ($3^3P \rightarrow 3^3S$) présente une intensité supérieure à celle de OI à 7773 Å ($3^5P \rightarrow 3^5S$) ainsi que nous pouvons le voir sur la figure VII.18 (ou figure VII.21).

.../...

Cet effet sélectif est dû au transfert d'excitation de l'argon métastable vers l'oxygène comme le décrivent les équations VII.14 et VII.1

Afin d'expliquer l'augmentation de l'intensité des raies de OI lorsque $p > p^*$, écrivons l'équation cinétique relative à [O] :

$$[O] = \frac{[O_2]\, n_e\, k_e^{O_2} + 2\,[Ar_m][O_2]\, k_n^{O_2}}{\nu_o^d + [Ar_m]\, k_n^o} \qquad \text{VII.2}$$

où ν_o^d est la fréquence de destruction par diffusion des atomes d'oxygène.

Nous pouvons voir sur la figure VII.18 que l'intensité des raies de OI reste approximativement constante lorsque la puissance augmente. Cela suggère que la densité électronique ne joue pas de rôle prépondérant dans l'équation VII.21 et donc que le terme $[O_2]n_e k_e^{O_2}$ est négligeable.

De plus les valeurs numériques de $[Ar_m]k_M^o$ sont dans la gamme 1-10 sec^{-1}, ce qui est probablement moins que la valeur de ν_o^d que nous pouvons estimer aux alentours de 10^3 sec^{-1}.

Donc l'équation VII.21 se simplifie de la manière suivante :

$$[O] = \frac{2\,[Ar_m][O_2]\, k_n^{O_2}}{\nu_o^d} \qquad \text{VII.2}$$

D'après l'équation VII.15, nous pouvons écrire :

$$[O(3^3P)] = \frac{[Ar_m][O]\, k_n^o}{A(3^3P)} \qquad \text{VII.2}$$

$$[O(3^5P)] = \frac{n_e [O]\, k_e^o}{A(3^5P)} \qquad \text{VII.2}$$

Soit donc en utilisant l'équation VII.22 :

$$[O(3^3P)] \propto \frac{[Ar_m]^2 [O_2]}{\nu_o^d} \qquad \text{VII.2}$$

$$[O(3^5P)] \propto \frac{n_e [Ar_m][O_2]}{\nu_o^d} \qquad \text{VII.2}$$

.../...

Si nous calculons la valeur du rapport de l'intensité des deux raies d'oxygène, nous avons :

$$R = \frac{I\,(7773\,\text{Å})}{I\,(8446\,\text{Å})} \propto \frac{[O(3^5P)]}{[O(3^3P)]} \propto \frac{n_e}{[Ar_m]} \qquad \text{VII.27}$$

Si nous appliquons cette relation pour les deux côtés de la transition, nous pouvons alors écrire :

$$\frac{R(Si,O_2)}{R(Si)} = \frac{n_e(Si,O_2)}{n_e(Si)} \times \frac{[Ar_m]_{Si}}{[Ar_m]_{Si,O_2}} \qquad \text{VII.28}$$

En prenant en compte les valeurs expérimentales de $[\,Ar_m\,]$ et de R (Fig. VII.21), nous obtenons alors :

$$\frac{n_e(Si)}{n_e(Si,O_2)} = \frac{[Ar_m]_{Si}}{[Ar_m]_{Si,O_2}} \cdot \frac{R(Si)}{R(Si,O_2)} \approx 0,6 \qquad \text{VII.29}$$

D'autre part, si nous comparons les intensités d'émission d'une raie de OI, $O(3^3P)$ par exemple, sur les deux côtés de la transition, nous obtenons :

$$\frac{O(3^3P)_{Si,O_2}}{O(3^3P)_{Si}} = \frac{[Ar_m]^2_{Si,O_2} \cdot \nu^d_{O(Si)}}{[Ar_m]^2_{Si} \cdot \nu^d_{O(Si,O_2)}} \qquad \text{VII.30}$$

Comme la valeur expérimentale de ce rapport est 40, nous pouvons en déduire :

$$\frac{\nu^d_{O(Si)}}{\nu^d_{O(Si,O_2)}} = 40 \cdot \left(\frac{10\ 10^{10}}{1,1\ 10^{10}}\right)^2 \approx 1500 \qquad \text{VII.31}$$

ce qui n'est pas étonnant, car si la cathode est constituée de Si pur, alors elle agira comme un piège pour les atomes d'oxygène, ce qui ne sera pas le cas lorsqu'elle sera recouverte de quelques centaines d'angströms d'oxyde.

Nous conclurons donc que les raies d'oxygène voient leur intensité changer lorsque les conditions aux limites du plasma sont modifiées.

.../...

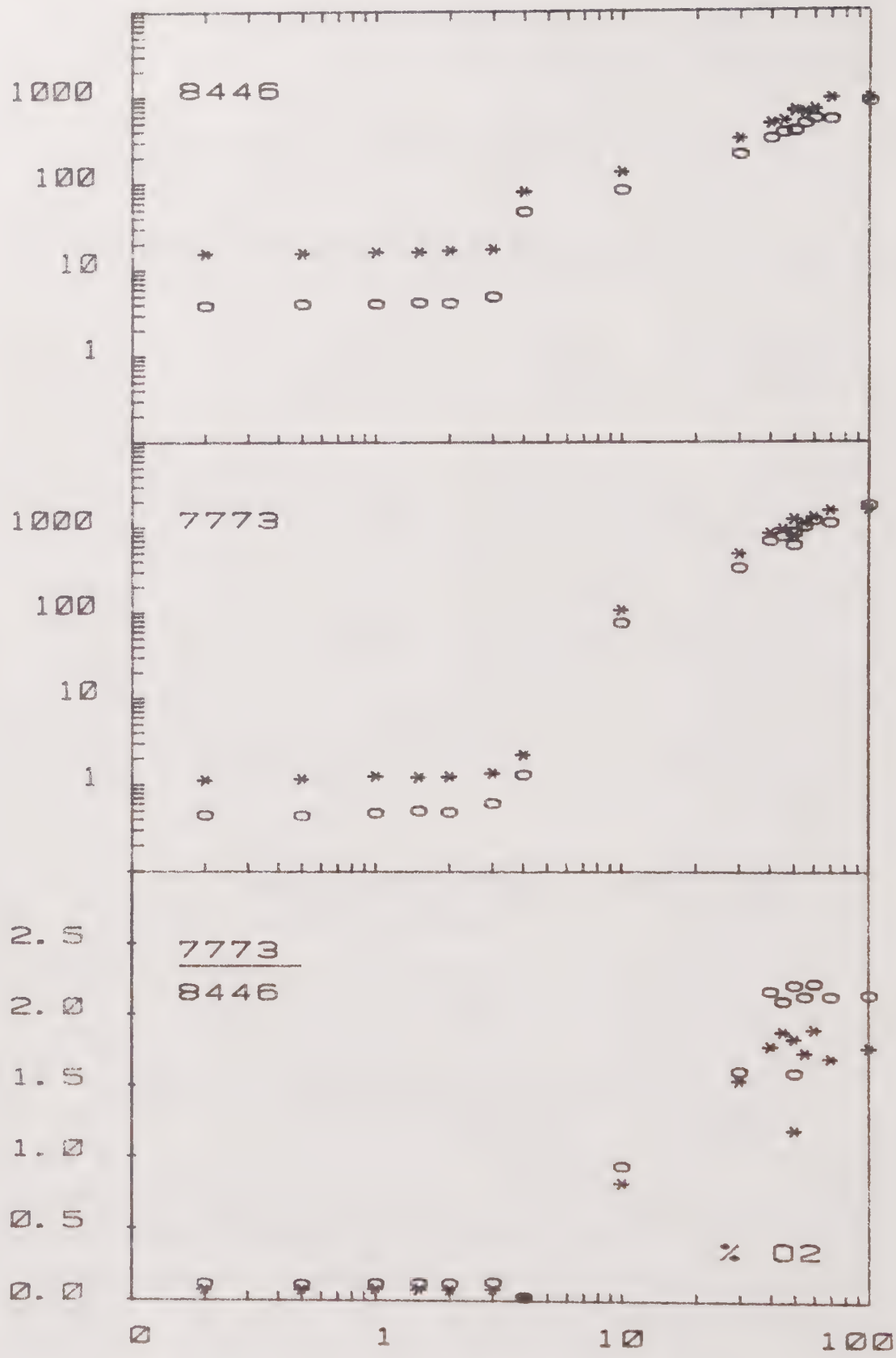


Fig. VII.21 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur l'intensité des raies de l'oxygène atomique

Nous donnerons dans les pages suivantes une autre démonstration des mécanismes intervenant dans la dissociation de l'oxygène et qui corrobore entièrement les résultats précédents.

Il s'agit d'une expérience effectuée à MONTREAL dans le laboratoire du Professeur M. MOISAN et réalisée avec A. RICARD. Le texte qui suit est en fait une proposition pour un article devant être publié sous peu.

II.9.4

DISTRIBUTION RADIALE DE LA DENSITE DES ATOMES EXCITES D'UN PLASMA Ar-O_2 PRODUIT PAR UNE ONDE DE SURFACE

A. RICARD[1], D. COLLOBERT[2] et M. MOISAN

Département de Physique, Université de Montréal,

Montréal H3C 3J7, Québec.

1. Introduction

Un plasma constitué d'argon et d'oxygène peut être utilisé pour réaliser de la pulvérisation réactive i.e. pour produire des couches minces d'oxydes. C'est ainsi que l'on peut obtenir des couches de SiO_2 à partir d'une cible de silicium. Dans ce cas précis, on a observé (Chouan et al. 1980), en augmentant graduellement la proportion d'oxygène dans le plasma, que le dépôt produit demeurait du silicium pur jusqu'à ce qu'on atteigne une teneur en oxygène de l'ordre du pour cent. Au delà de cette valeur, le dépôt passe brusquement du silicium pur à l'oxyde de silicium. Au cours de cette transition, les raies d'oxygène croissent en intensité et la concentration des atomes métastables d'argon diminue.

Le présent travail a pour objet la mesure, dans des plasmas Ar-O_2 de concentrations variées, des distributions radiales des atomes radiatifs d'argon et d'oxygène ainsi que celles des atomes métastables d'argon. Le but de l'expérience est de distinguer l'action respective

---

[1] Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Université Paris-Sud, 91405, ORSAY CEDEX (France)

[2] C.N.E.T., Dept. TIC/ROC, B.P. N° 40
22301, LANNION (France)

des électrons et des atomes métastables d'argon dans la dissociation et l'excitation de l'oxygène. Cette tâche sera facilitée par le recours à un plasma produit par une onde de surface.

- On sait en effet que dans le domaine des faibles pressions ($p < 0.2$ Torr), les plasmas d'argon entretenus par une onde de surface de type micro-onde, donnent lieu à des distributions radiales différentes pour les atomes radiatifs et pour les atomes métastables (Moisan et al. 1980). Ces distributions se creusent au centre pour les atomes radiatifs et ceci d'autant plus que la pression du gaz est élevée. Pour les atomes métastables, les distributions radiales sont au contraire plutôt plates en raison de la diffusion de ces espèces dans le plasma. La forme particulière de ces distributions radiales s 'explique par la distribution radiale du champ électrique de l'onde de surface dans le plasma. Les caractéristiques de propagation de cette onde ainsi que les propriétés du plasma qui en découle sont maintenant bien connues (Zakrzewski et al. 1977, Moisan et al. 1980, Glaude et al. 1980).

2. Montage expérimental

Le schéma du montage expérimental est représenté sur la figure 1. Il est identique à celui utilisé précédemment pour l'argon pur (Moisan et al. 1980). Le tube à plasma est en pyrex, de 26 mm de diamètre intérieur et de 200 mm de longueur. Chaque extrémité du tube est fermée par des fenêtres (pyrex). Un bâti à vide assure un vide limite voisin de 10^{-6} Torr. Une vanne isole complètement le tube après remplissage à

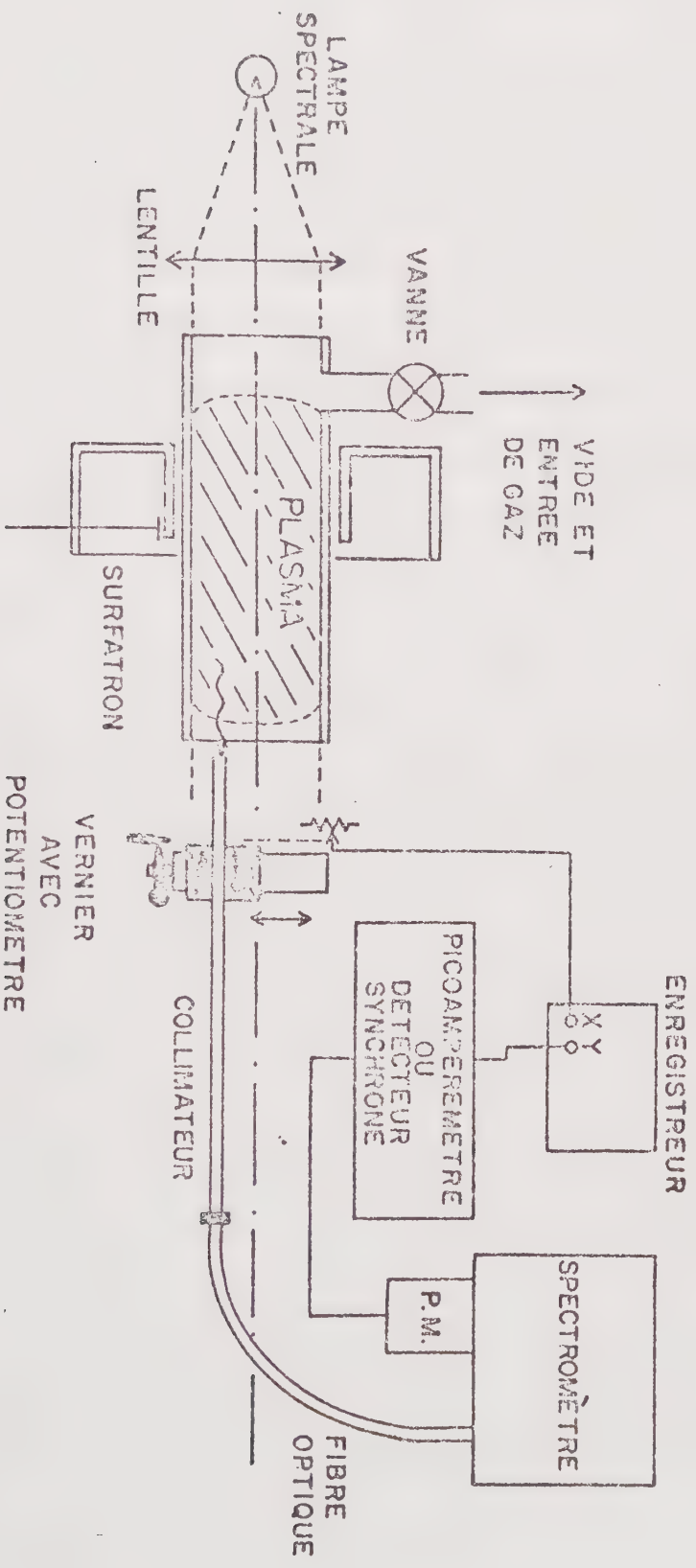

LAMPE SPECTRALE
LENTILLE
VANNE
VIDE ET ENTREE DE GAZ
PLASMA
SURFATRON
VERNIER AVEC POTENTIOMETRE
COLLIMATEUR
PICOAMPEREMETRE OU DETECTEUR SYNCHRONE
ENREGISTREUR
X Y
P.M.
SPECTROMÈTRE
FIBRE OPTIQUE

FIG. 1

la pression choisie. On utilise des bouteilles de mélanges $Ar-O_2$ dont la teneur en oxygène s'étend de 0.2 à 10%.

La colonne de plasma est produite par la propagation de l'onde de surface à symétrie azimutale, excitée par le dispositif surfatron (Moisan et al. 1979). La fréquence de l'onde est fixée à 850 MHz et la puissance HF transmise au surfatron est ajustée de sorte que le plasma touche à peine les extrémités du tube à décharge. On évite ainsi des réflexions de l'onde de surface sur les fenêtres, réflexions qui formeraient des ondes stationnaires le long du tube, produisant des inhomogénéités axiales dans le plasma. La puissance HF absorbée par le plasma se situe entre 2 et 20 watts suivant la pression du gaz et la teneur en oxygène du mélange.

Comme indiqué sur la figure 1, la distribution spatiale de la lumière émise par le plasma est déterminée à l'aide d'un collimateur (diamètre intérieur 3 mm, longueur 250 mm) placé axialement, face à une fenêtre du tube. La lumière ainsi recueillie est transmise par une fibre optique à un spectromètre à réseau, d'une résolution d'environ 0.5 nm, dont la fente de sortie est munie d'un photomultiplicateur Hamamatsu R-636 relié à un pico-ampèremètre. Pour réaliser les mesures par absorption optique, on dispose une source spectrale d'argon, face à l'autre fenêtre, au foyer d'une lentille qui permet d'éclairer le tube à décharge par un faisceau parallèle. La source spectrale est un tube scellé sous argon, excité par un surfatron fonctionnant à 2450 MHz. La puissance HF, d'une valeur moyenne de 15 watts, se trouve modulée à 1 kHz

Ceci permet l'emploi d'un détecteur synchrone pour distinguer la composante modulée issue de la source spectrale, de la lumière émise par le plasma. Les caractéristiques de cette source sont indiquées dans Pantel et al. (1981); le profil spectral des raies qu'elle émet a été mesuré avec un spectromètre Fabry-Pérot.

La sortie du pico-ampèremètre (mesures en émission) ou du détecteur synchrone (mesures en absorption) est reliée à la borne Y d'un traceur X-Y, dont la borne X est reliée à un potentiomètre servant à indiquer la position radiale du collimateur (voir Fig. 1).

3. Résultats expérimentaux

Le plasma produit par l'onde de surface dans l'argon pur n'est stable qu'aux faibles et moyennes pressions; au-delà d'une certaine pression, dont la valeur dépend notamment du diamètre du tube à plasma, la longueur de la colonne de plasma se met à diminuer en fonction du temps et de fortes inhomogénéités apparaissent alors; pour des pressions encore plus élevées, on pourra même observer des filaments de plasma en rotation rapide. Dans le cas présent, la décharge est stable pour des pressions inférieures à 0.3 Torr. Ce comportement se maintient dans les mélanges Ar-O_2 qui contiennent moins de 0.5% en oxygène. Par contre, avec des concentrations en oxygène plus élevées (0.5 - 10%), il a été possible d'obtenir un fonctionnement stable de la décharge jusqu'à des pressions voisines du Torr, mais, alors, plusieurs difficultés sont apparues. En premier lieu, les intensités des raies de l'oxygène atomique dérivent dans le temps et ceci d'autant plus rapidement que la

pression du mélange de gaz est élevée et que la teneur en oxygène est grande. En second lieu, les distributions radiales des espèces excitées dépendent de la longueur du plasma aux fortes pressions du mélange $Ar-O_2$ ($p > 0.2$ Torr) et le plasma n'est alors plus homogène axialement. En conséquence, nous présentons les résultats obtenus à faibles pressions ($p < 0.2$ Torr), pour des concentration en oxygène égales ou inférieures à 2%.

Le plasma obtenu dans le mélange $Ar-O_2$ est caractérisé par l'émission spectrale de raies Ar I et O I. Pour l'argon, nous avons observé la raie Ar I 549.6 nm que l'on sait être optiquement mince (Moisan et al. 1980). Pour l'oxygène, les deux raies O I 777.3 nm et O I 844.6 nm sont émises avec suffisamment d'intensité pour être détectées. La figure 2 montre les raies optiquement permises qui sont les premières émises par l'oxygène atomique dans le visible; ces raies proviennent de niveaux, $O(3^3P)$ pour O I 844.6 nm, et $O(3^5P)$ pour O I 777.3 nm, dont la cinétique de formation est connue (Bennet et al. 1962, King et al. 1977). Quant aux atomes métastables d'argon $Ar(^3P_2)$, ils sont détectés par absorption de la raie 696.5 nm, comme décrit dans Pantel et al. (1981).

Dans le domaine des pressions inférieures à 0.2 Torr, la distribution radiale de l'intensité d'émission des raies Ar I et O I ainsi que la distribution radiale de la densité des atomes métastables $Ar(^3P_2)$ dépendent peu de la teneur en oxygène du mélange $Ar-O_2$, pour des concentrations comprises entre 0.2 et 2% d'oxygène. Les figures 3(a),

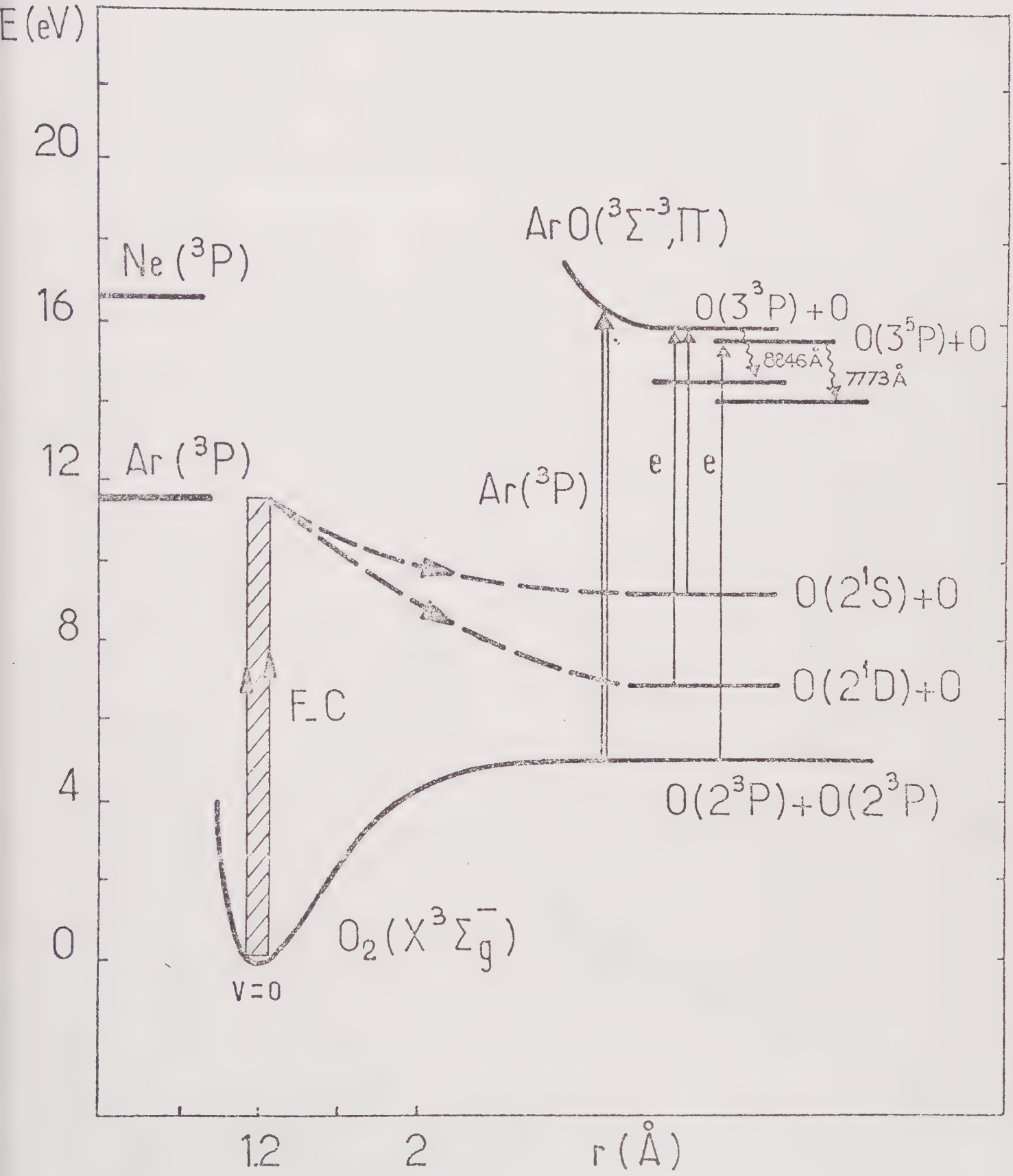

E (eV)
20
16
12
8
4
0
Ne (^{3}P)
Ar (^{3}P)
Ar O($^3\Sigma^-$,$^3\Pi$)
O(3^3P)+O
O(3^5P)+O
8846Å
7773Å
Ar(^{3}P)
e
e
O(2^1S)+O
O(2^1D)+O
F-C
O(2^3P)+O(2^3P)
$O_2(X^3\Sigma_g^-)$
V=0
1.2
2
r (Å)

FIG.2

3(b), 3(c) présentent la distribution radiale de l'intensité d'émission obtenue avec une concentration en oxygène de 1.9%, pour deux pressions de gaz (50 et 100 mTorr), pour les raies O I 844.6 nm, Ar I 549.6 nm et O I 777.3 nm. Sur la figure 3(d), on trouve la distribution correspondante de densité des atomes métastables Ar($^3P_2$). Toutes ces distributions ont été normalisées arbitrairement à l'unité sur l'axe.

Une brève manipulation complémentaire a été réalisée dans un mélange Ne-O_2 contenant 3.2% d'oxygène. Le plasma est produit par l'onde de surface à la même fréquence et dans le même tube que dans le cas précédent. La limite supérieure de pression du mélange pour l'obtention d'une décharge stable est voisine du Torr; ce résultat est proche de celui obtenu dans le mélange Ar-O_2 avec une même concentration d'oxygène. On a observé les émissions des raies optiquement minces Ne I 588.2 nm et Ne I 837.8 nm ainsi que O I 844.6 nm et O I 777.3 nm. La distribution radiale des raies du néon se creusent sur l'axe, à l'exemple de la raie 549.6 nm de l'argon, mais pour des pressions beaucoup plus élevées ($p \geq 0.4$ Torr). Quant aux raies d'oxygène, elles ne se creusent qu'à partir du Torr. On observe, d'autre part, que la raie O I 777.3 nm est, relativement à O I 844.6 nm, beaucoup plus intense dans le mélange Ne-O_2 que dans celui de Ar-O_2. A titre d'exemple, à 50 mTorr, le rapport d'intensité des raies O I 777.3 nm/ O I 844.6 nm est 4 fois plus fort dans le mélange Ne-O_2 (23 watts) que dans celui de Ar-O_2 (7 watts) à 1.9% d'oxygène.

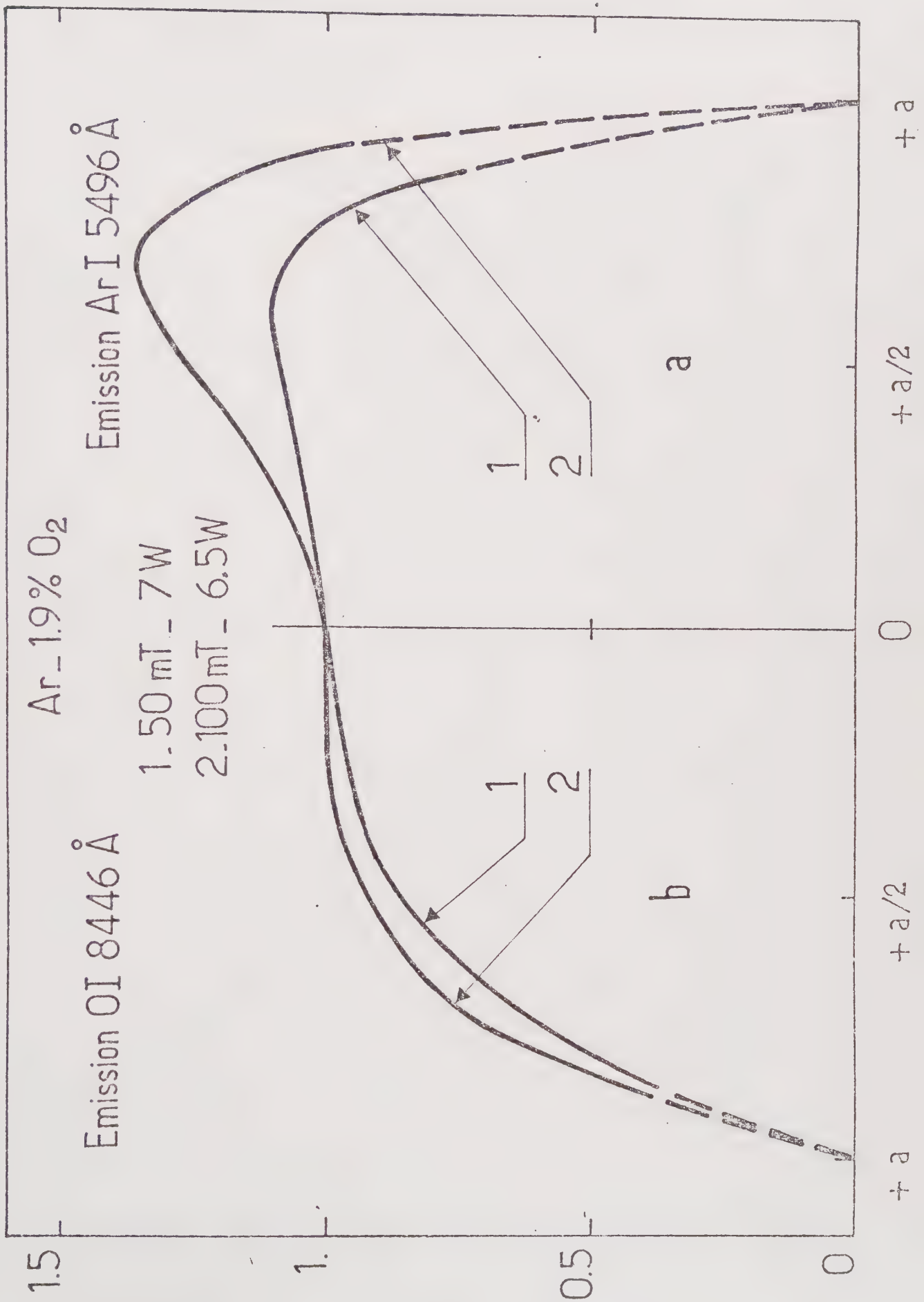

Emission OI 8446 Å
Ar_1.9% O2
1.50 mT_ 7W
2.100 mT_ 6.5W
Emission Ar I 5496 Å
1
2
a
1
2
b
1.5
1.
0.5
0
+ a
+ a/2
0
+ a/2
+ a

FIG. 3.a,3b

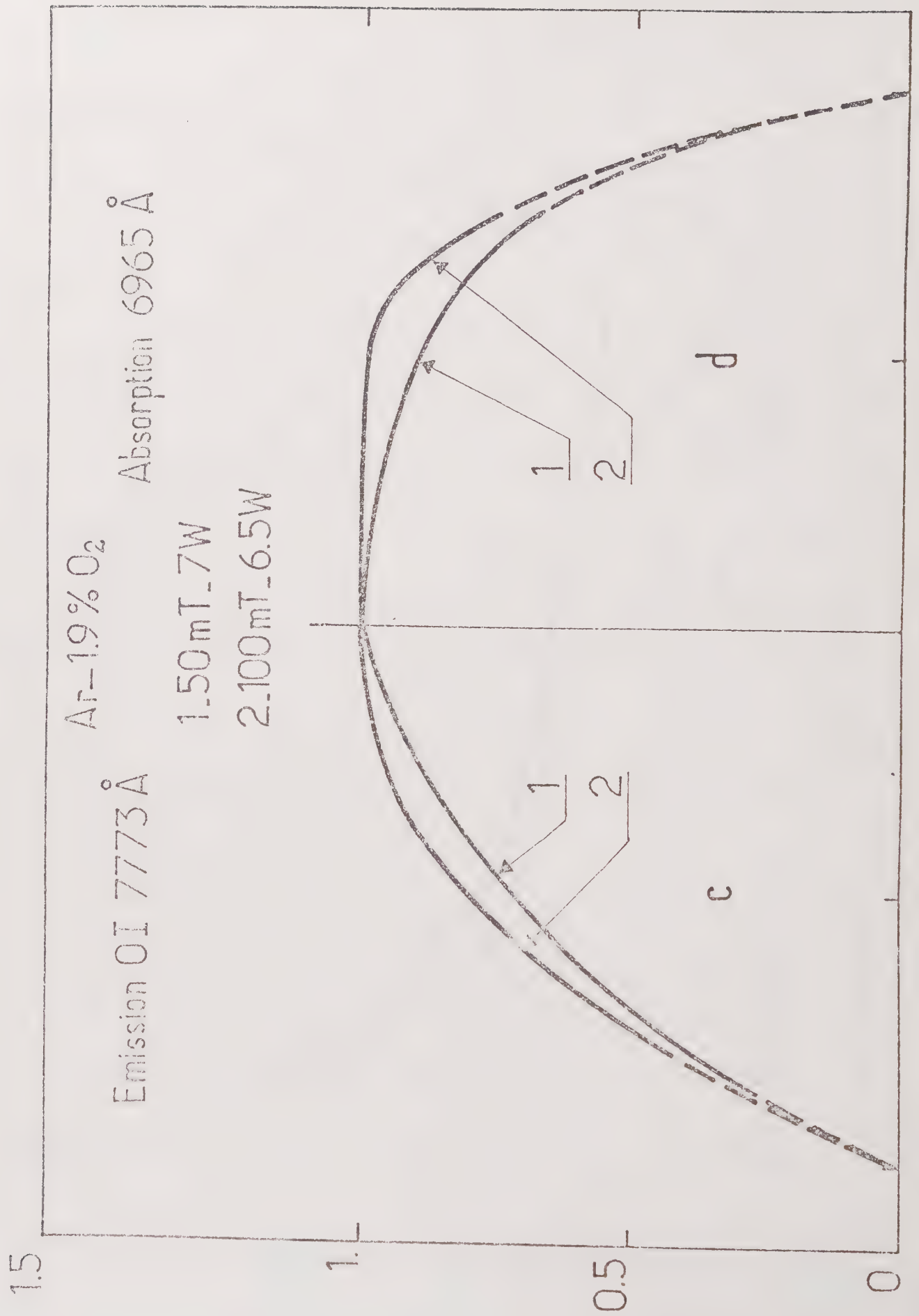

Ar-1.9% O2
Emission OI 7773 Å
Absorption 6965 Å
1.50mT-7W
2.100mT-6.5W
1
2
c
d
1.5
1.
0.5
0
+a/2
0
+a/2

Fig. 3.c

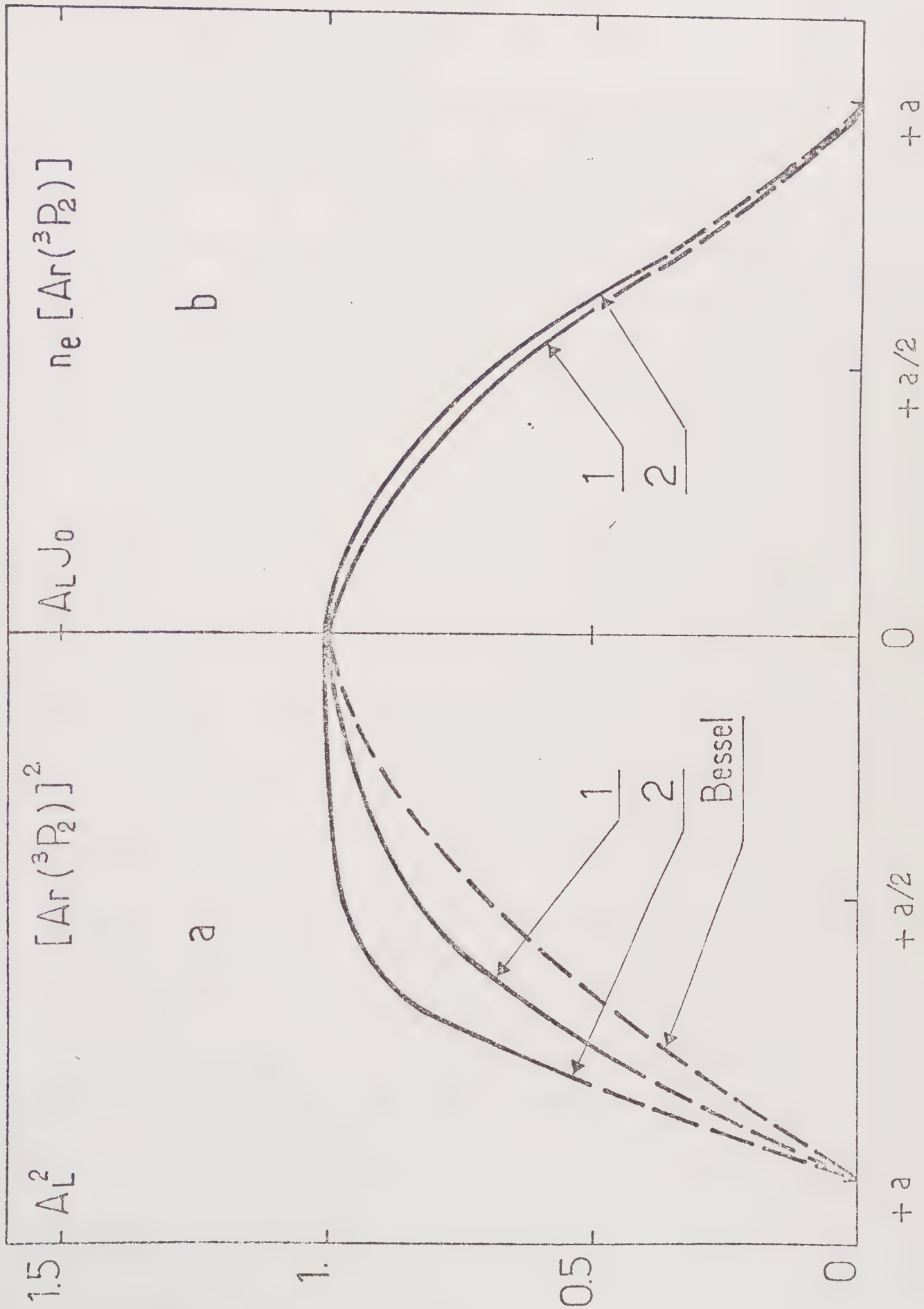


Fig. 4

4. Discussion

La comparaison des distributions du groupe de figures 3 fait clairement apparaître le comportement singulier de la raie Ar I 549.6 nm, qui présente un mininum d'intensité sur l'axe. Ce résultat pour une raie optiquement mince est en accord avec ce qui a été trouvé et analysé dans l'argon pur (Moisan et al. 1980) . Dans ce cas, on avait montré que l'excitation par collisions électroniques conduit à une distribution radiale d'intensité d'émission, $I_\lambda(r)$, qui est donnée par:

$$I_\lambda(r) \propto n(r)E^2(r),$$

où $n(r)$ est la densité électronique et $E(r)$, le champ électrique de l'onde. En général, on pourra approximer la distribution de densité électronique par $J_0(\mu r/a)$, où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre zéro, a le rayon du plasma et μ un paramètre d'ajustement, de valeur comprise entre zéro et 2.4, qui fixe le rapport $n(a) / n(0)$. Quant au champ $E(r)$, on peut le représenter, en première approximation, par $I_0(\sigma r)$, où I_0 est la fonction de Bessel modifiée d'ordre zéro et σ est un paramètre d'ajustement qui peut être évalué (Moisan et al. 1980).

On constate, par contre, que les raies O I 844.6 nm et O I 777.3 nm ont des distributions radiales semblables à celles de la densité des métastables $Ar(^3P_2)$. Pour analyser ce résultat, considérons les mécanismes proposés par Bennet et al. (1962) pour dissocier l'oxygène moléculaire et exciter l'oxygène atomique par collisions avec des atomes métastables et avec les électrons (e):

$$Ar(^3P) + O_2 \rightarrow Ar + O(2^1S\ ,\ 2^1D) + O(2^3P), \qquad (2)$$

$$e + O(2^1S\ ,\ 2^1D) \rightarrow e + O(3^3P), \qquad (3)$$

$$e + O(2^3P) \rightarrow e + O(3^5P). \qquad (4)$$

Suivant Bennet et al. (1962), il se produirait une forte excitation du niveau $O(3^3P)$ en raison de fortes sections efficaces pour le processus électronique (3). Cependant, on peut également produire le même état $O(3^3P)$ en excitant l'atome $O(2^3P)$ par collisions avec des métastables $Ar(^3P_2)$ suivant la réaction (King et al. 1977):

$$Ar(^3P_2) + O(2^3P) \rightarrow Ar\ O(^3\Sigma^-\ ,\ ^3\pi) \rightarrow Ar + O(3^3P). \qquad (5)$$

Les réactions (3) et (5) conduisent donc toutes deux à une excitation sélective de l'état $O(3^3P)$, niveau émetteur de O I 844.6 nm. Nous ne disposons pas des sections efficaces de ces réactions pour déterminer laquelle des deux l'emporte effectivement. Les mêmes renseignements manquent pour s'assurer de l'importance de la réaction (4) qui mène à l'état $O(3^5P)$, niveau émetteur de O I 777.3 nm. Cependant, nous pouvons remarquer:

- que la suite des réactions (2) et (5) conduit à un peuplement de l'état $O(3^3P)$ qui dépend de $[Ar(^3P_2)]^2$, le carré de la densité des atomes métastables $Ar(^3P_2)$,
- que la suite des réaction (2) et (4) conduit à un peuplement de l'état $O(3^5P)$ qui dépend de $n(r)[Ar(^3P_2)]$.

Les distributions radiales $[Ar(^3P_2)]^2$ et $n(r)[Ar(^3P_2)]$ ont été calculées en prenant, pour $[Ar(^3P_2)]$, les distributions expérimentales et, en posant pour $n(r)$, $J_0(2r/a)$ (Moisan et al. 1980). Le résultat correspondant apparaît sur les figures 4(a) et 4(b). On constate ainsi que les distributions observées de O I 844.6 nm (Fig. 3(a)) sont proches de $[Ar(^3P_2)]^2$, alors que celles de O I 777.3 nm (Fig. 3(c)) s'apparentent à $n(r)[Ar(^3P_2)]$. Nous en concluons que la séquence de réactions (2) et (5) semble être le mécanisme prépondérant de formation du niveau émetteur $O(3^3P)$, alors que les réactions (2) et (4) mènent à la formation du niveau $O(3^3P)$.

Dans le cas du mélange Ne-3.2% O_2, la cinétique semble différente. La valeur importante du rapport de l'intensité des raies O I 777.3 nm / O I 844.6 nm à déja été remarquée antérieurement par Bennet et al. (1962) et on avait alors attribué l'excitation des raies O I 777.3 mm et O I 844.6 nm au transfert suivant:

$$Ne(^3P_1 , ^3P_0) + O_2 \rightarrow Ne + O(3^5P , 3^3P) + O(2^3P).$$

Les atomes métastables $Ne(^3P_2)$ n'auraient pas, semble-t-il, l'énergie suffisante pour exciter les niveaux de l'oxygène atomique $O(3^5P , 3^3P)$.

5. Conclusion

L'emploi du plasma d'onde de surface, dont la distribution radiale des atomes radiatifs diffère de celle des atomes métastables, permet de déterminer la cinétique de formation de certains états excités. En effet, dans certains cas, on peut facilement distinguer

entre l'excitation obtenue par collisions électroniques et celle résultant de collision avec les atomes métastables.

La limite supérieure du domaine de pression sur lequel le plasma d'argon s'entretient de façon stable s'accroît avec l'adjonction d'oxygène. Cependant, on a constaté qu'une teneur en oxygène supérieure à 2% dans le mélange $Ar-O_2$ donne lieu à une dérive temporelle de l'intensité des raies emises par le plasma. Enfin, on a montré que dans le mélange $Ar-O_2$, les états excités de l'oxygène atomique proviennent essentiellement de transferts d'énergie avec les atomes métastables d'argon: ceux-ci dissocient la molécule et excitent ensuite l'atome d'oxygène formé.

Des expériences en régime dynamique (flux de gaz) sont prévues afin de tenter de stabiliser les concentrations d'oxygène atomique lorsque la pression et les teneurs en oxygène sont élevées. On espère, d'autre part, déterminer, dans les mélanges $Ne-O_2$, l'action respective des états métastables $Ne(^3P_2, ^3P_0)$ et résonnants $Ne(^3P_1, ^1P_1)$ sur l'oxygène atomique.

Bibliographie

BENNET W.R. Jr., FAUST W.L., McFARLANE R.A., et PATEL C.K.N. 1962. Phys. Rev. Letters 8, 470-3.

CHOUAN Y., COLLOBERT D., et RICARD A. 1980. 32nd Gaseous Electronics Conference (Oklahoma, 1980). Résumé à paraître dans Bul. Amer. Phys. Soc.

GLAUDE V.M.M., MOISAN M., PANTEL R., LEPRINCE P., et MAREC J. 1980. J. Appl. Phys. 51, 5693-98.

KING D.L., PIPER L.G. et SETSER D.W. 1977. J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 73, 177.

MOISAN M., ZAKRZEWSKI Z., et PANTEL R. 1979. J. Phys. D: Appl. Phys. 12, 219-237.

MOISAN M., PANTEL R., RICARD A., GLAUDE V.M.M., LEPRINCE P. et ALLIS W.P. 1980. Rev. Phys. Appliquée 15, 1383-97.

PANTEL R., RICARD A. et MOISAN M. 1981. Rapport Interne, Laboratoire de Physique des Plasmas, Université de Montréal.

ZAKRZEWSKI Z., MOISAN M., GLAUDE V.M.M., BEAUDRY C., et LEPRINCE P. 1977. Plasma Phys. 19, 77-83.

VII.9.5. - Largeur Doppler des raies de OI

Nous avons pensé que si l'oxygène moléculaire était dissocié via des collisions avec transfert d'excitation, les atomes résultant de la collision devraient avoir des énergies cinétiques non négligeables.

Nous avons donc mesuré les largeurs Doppler de OI 8446 Å et OI 7773 Å ainsi que la largeur à mi-hauteur de la raie ArI 5496 Å. La raie d'argon peut servir de référence pour déterminer la largeur de la fonction d'appareil qui est donc d'environ 0,08 A.

Les résultats sont représentés sur la figure VII.22. Nous observons que du côté Silicium les largeurs de OI sont très grandes : 0,22 Å pour OI (8446 Å) et 0,17 Å pour OI (7773 Å), ce qui correspondrait en supposant des profils gaussiens aux différentes raies et fonction d'appareil à une largeur Doppler réelle de 0,2 Å pour la raie 8446 Å et de 0,15 Å pour la raie 7773 Å. Ces largeurs correspondent à des énergies respectives de 1,6 et 1 eV. Du côté silice, les largeurs mesurées sont de 0,15 Å et 0,14 Å pour les raies 8446 Å et 7773 Å, ce qui correspondrait à des énergies de 0,85 eV pour les deux raies.

Le résultat de la mesure est donc plus complexe que celui que nous attendions. Nous interprétons ces résultats en disant que du côté silicium, les atomes d'oxygène que nous mesurons proviennent de la cible où ils ont subi des collisions énergétiques avec les ions bombardant celle-ci ; et que du côté silice, l'intensité des raies est essentiellement due à la dissociation des molécules d'oxygène dans la décharge. Nous verrons en effet dans les expériences avec ^{18}O que de l'oxygène provenant de la cible fournit des atomes d'oxygène dans la décharge et contribue à l'oxygène qui se trouve dans les couches.

VII.10 - D'OÙ PROVIENT L'OXYGÈNE TROUVÉ DANS LES COUCHES ?

M. GAUTHERIN avait suggéré de déterminer la provenance des atomes d'oxygène trouvés dans les couches en opérant avec une cible de SiO_2 et avec un gaz d'oxygène 18. L'oxygène provenant de la cible étant à 99,8 % de l'^{16}O, une analyse des quantités respectives de ^{16}O et ^{18}O pouvait être instructive.

.../...

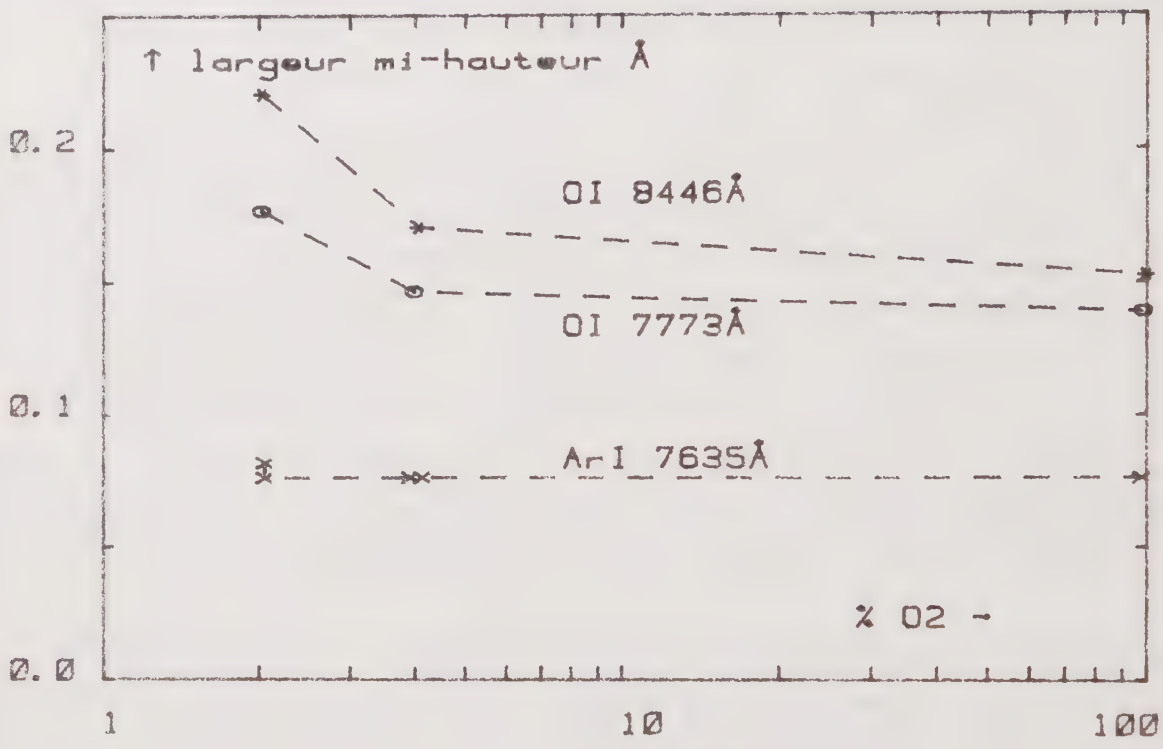


Fig. VII.22 - Largeur Doppler de l'oxygène atomique

VII.10.1. - Méthode

Nous avons utilisé de l'$^{18}O_2$ à 99 % fourni par le CEA. Les mesures ont été réalisées par M. JOUBERT du CNET-Lannion.

Les réactions utilisées sont les suivantes où p désigne un proton et d un deuton :

$$d + {}^{16}O \rightarrow p + {}^{17}O + 1{,}92 \text{ MeV}$$
$$d + {}^{16}O \rightarrow p + {}^{17}O^{*} + 1{,}05 \text{ MeV}$$
$$p + {}^{18}O \rightarrow {}^{4}He + {}^{15}N + 3{,}97 \text{ MeV}$$

Il existe deux réactions nucléaires avec ^{16}O ; nous avons utilisé la deuxième réaction car la section efficace est plus grande, ce qui donne une meilleure sensibilité. L'énergie des deutons est de 900 KeV.

L'analyse de ^{18}O se fait avec des protons de 600 KeV, ^{18}O est un des seuls noyaux qui donne une réaction nucléaire à ces énergies. Cela permet une grande précision dans la mesure.

Un échantillon standard a été réalisé avec une cible de Si et 100 % d'$^{18}O_2$. Le dosage a été effectué sur des échantillons déposés sur AsGa.

Nous avons effectué 7 expériences, la cible étant du SiO_2, et la puissance étant de 800 W. Nous avons cherché l'influence possible d'une prépulvérisation ; lorsque celle-ci a été effectuée, sa durée était de 20 mn.

VII.10.2. - Résultats

Les résultats pertinents sont représentés sur le tableau suivant :

% ^{18}O	prépulvérisation	durée (mn)	épaisseur (Å)	$100[^{18}O]/[^{16}O]$
4	non	6	670	20
4	oui	6	525	20
20	non	10	420	60
20	oui	10	560	83

.../...

VII.10.3. - Interprétation

L'interprétation n'est pas simple car nous utilisons une cible de SiO_2 et non pas de Si, donc les conditions aux limites du plasma ne sont pas celles précédemment décrites. Néanmoins, il est possible de tirer deux remarques essentielles :

i/ Remarque 1 :

Dès que la quantité de gaz est largement supérieure à celle qui, avec une cible de Silicium provoquerait un dépôt de silice, le dépôt contient plus d'oxygène provenant du gaz que d'oxygène provenant de la cible. Le résultat est opposé dans le cas où on se place en dessous de la transition (60 ou 83 % au lieu de 20 %).

ii/ Remarque 2 :

Lorsque le pourcentage d'oxygène est important, nous remarquons q la prépulvérisation fait augmenter la concentration de ^{18}O dans la couche (60 % → 83 %) alors que ce n'est pas le cas lorsque le pourcentage d'oxygène est faible. Cela démontre que l'oxygène du plasma ne réagit avec la cible que lorsque sa concentration est suffisante.

VII.10.4. - Conclusions

Nous avons déjà vu que la surface d'une cible de Silice pulvérisée n'était pas du SiO_2, mais plutôt du SiO du fait des différences des vitesses de pulvérisation du Silicium et de l'oxygène.

Nous avons aussi vu que lorsque $p > p^*$, la concentration d'oxygène atomique dans la décharge était plus importante que lorsque $p < p^*$.

Ces expériences suggèrent que seul l'oxygène atomique réagit avec les surfaces et entre dans la composition du dépôt. En effet si $p < p^*$, le plasma crée peu d'oxygène atomique et l'oxygène présent dans la couche sera surtout celui provenant de la cible de Silice et résultant de la dissociation de SiO_2 lors de la pulvérisation (au niveau de la cible)

.../...

Lorsque $p > p^*$, le plasma crée de l'oxygène atomique qui vient interagir avec la surface de la cible. Au cours du dépôt, ou au cours de la pré-pulvérisation, la concentration à la surface de la cible en ^{18}O augmente donc. L'oxygène trouvé dans la couche provient donc pour une grande part du gaz, mais pour une part plus faible de la cible.

VII.11. - ETUDE AVEC D'AUTRES GAZ, D'AUTRES CIBLES

Les phénomènes que nous avons décrits avec une cible de Silicium et l'oxygène comme gaz réactif sont des phénomènes tout à fait généraux. Nous les observons dès que le gaz est réactif (O_2, H_2O, N_2) et quelle que soit la cible.

Nous présentons sur les figures VII.23 a, b, c, d, e, les résultats en ce qui concerne ce que nous appelons les caractéristiques de cible : tension cible en fonction du pourcentage de gaz réactif, paramétrée par la puissance. Tout d'abord dans notre bâti :

Figure VII.23 a : cible : acier, gaz : Ar + O_2

Figure VII.23 b : cible : Tantale, gaz : Ar + O_2

Figure VII.23 c : cible : Silicium, gaz : Ar + CH_4

Dans un autre bâti (M. AUREGAN) :

Figure VII.23 d : cible : Iridium, gaz : Ar + O_2 ou Ar + O_2 + H_2O

Dans un autre bâti (M. HENRY).

Figure VII.23 e : cible : Silicium, gaz : Ar + N_2

Il resterait à explorer les influences des débits de gaz sur ces caractéristiques, et à étudier quelles sont les réactions chimiques précises qui se déroulent entre les différents matériaux et les différents gaz.

.../...

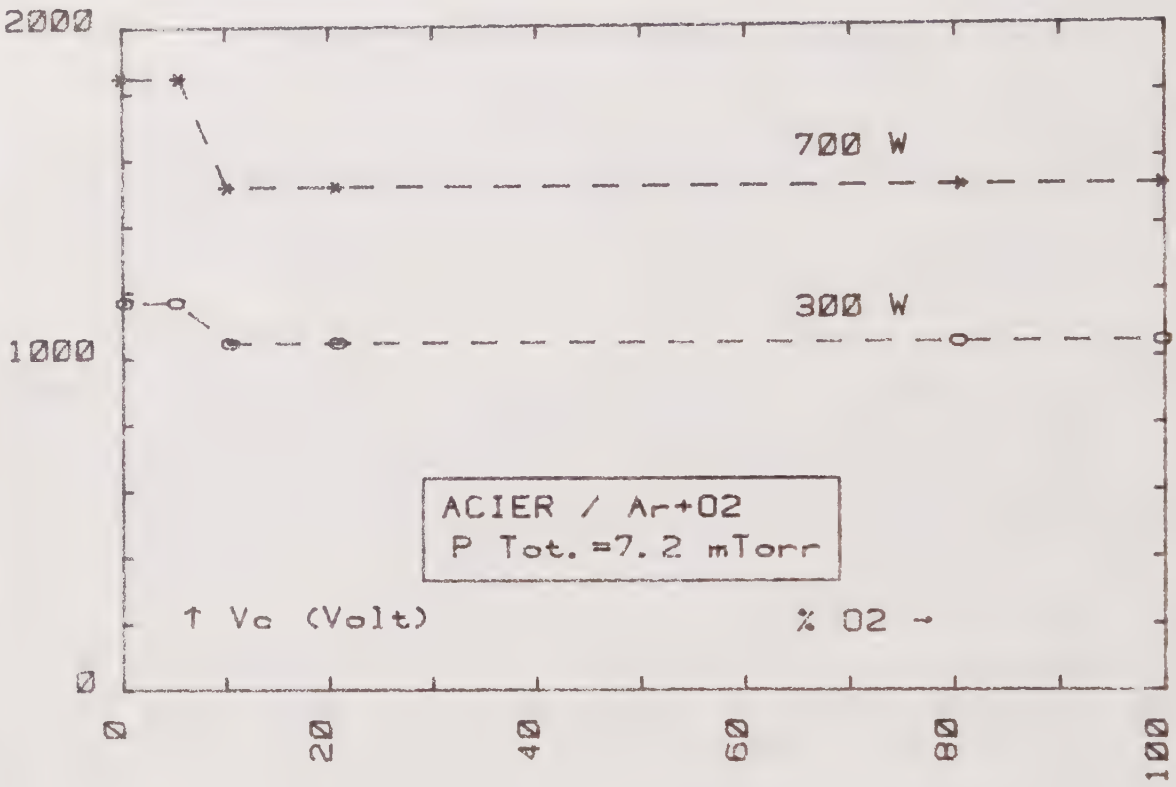


Fig. VII.23.a - Caractéristiques électriques en Ar + O_2 et une cible d'acier

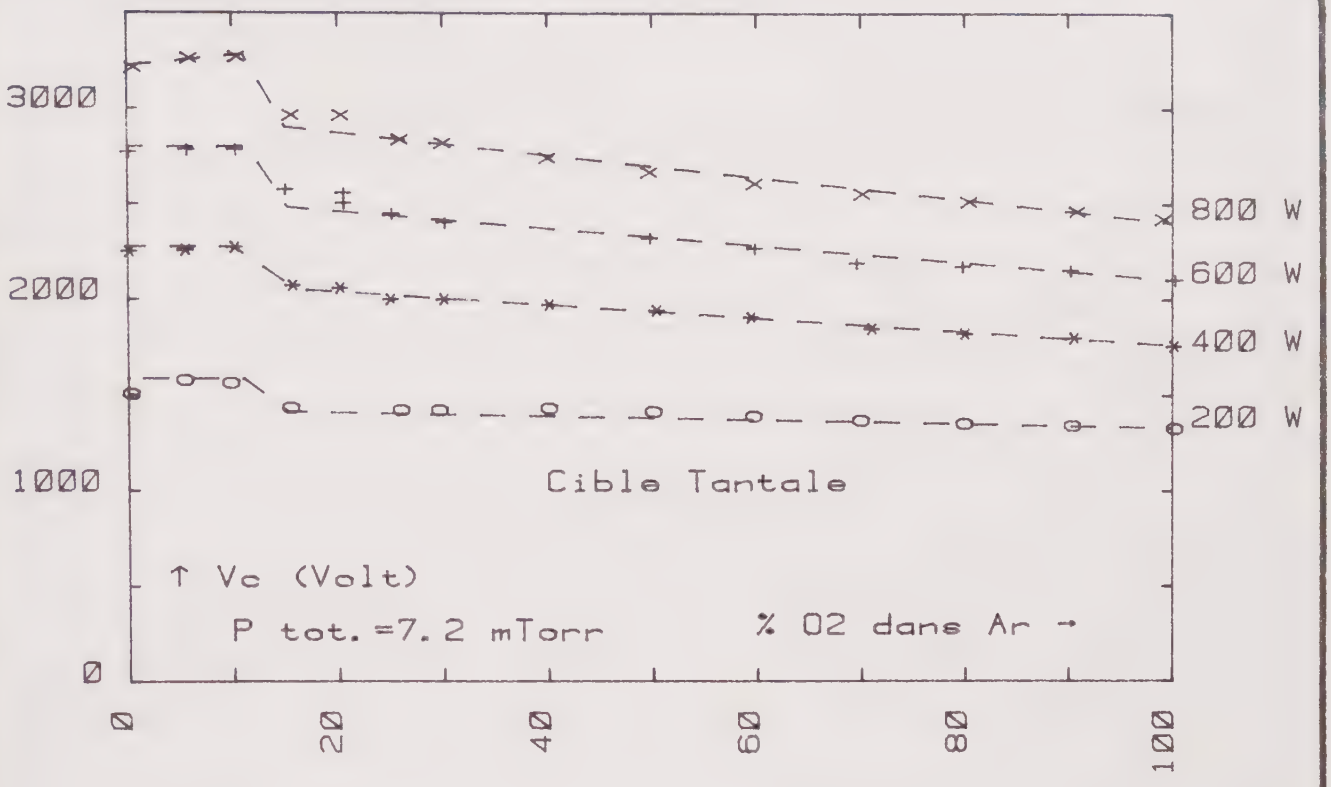


Fig. VII.23.b - Caractéristiques électriques en Ar + O_2 et une cible de Tantale

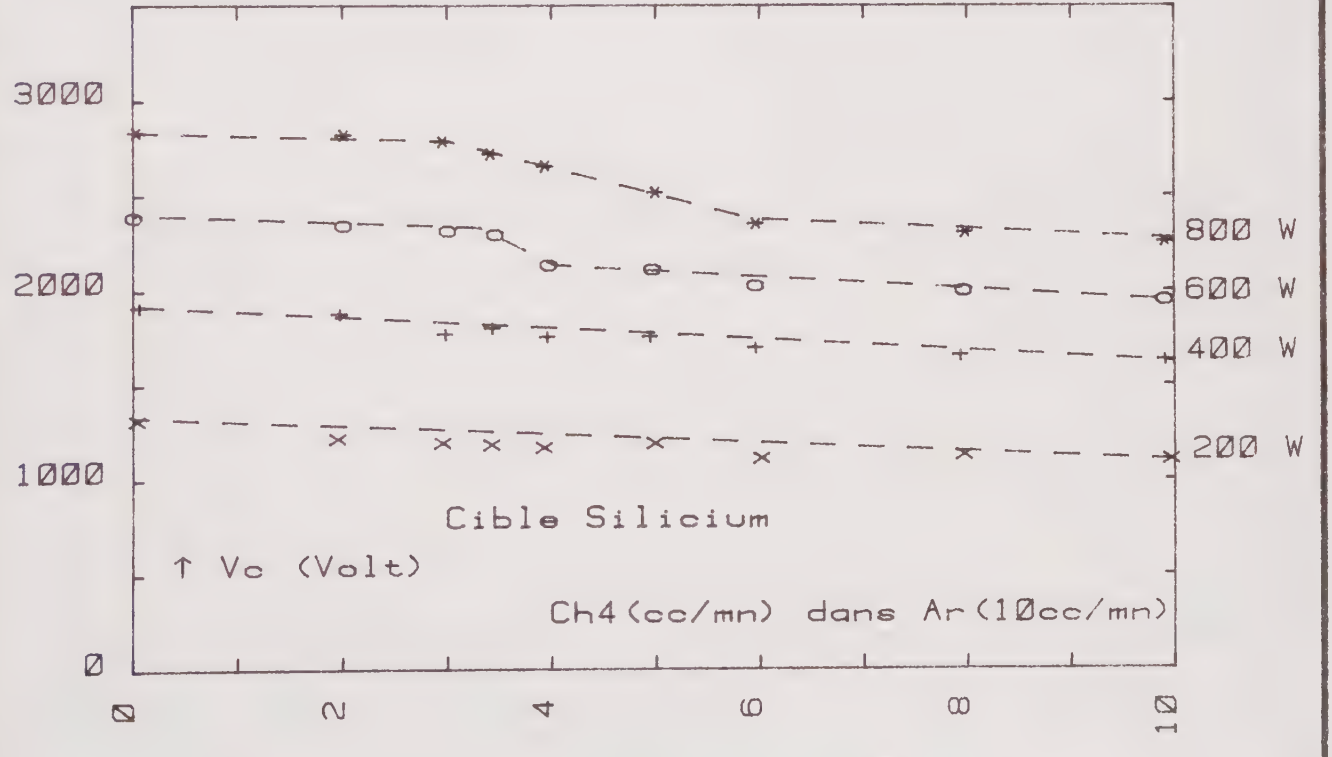


Fig. VII.23.c - Caractéristiques électriques en Ar + CH_4 et une cible de Silicium

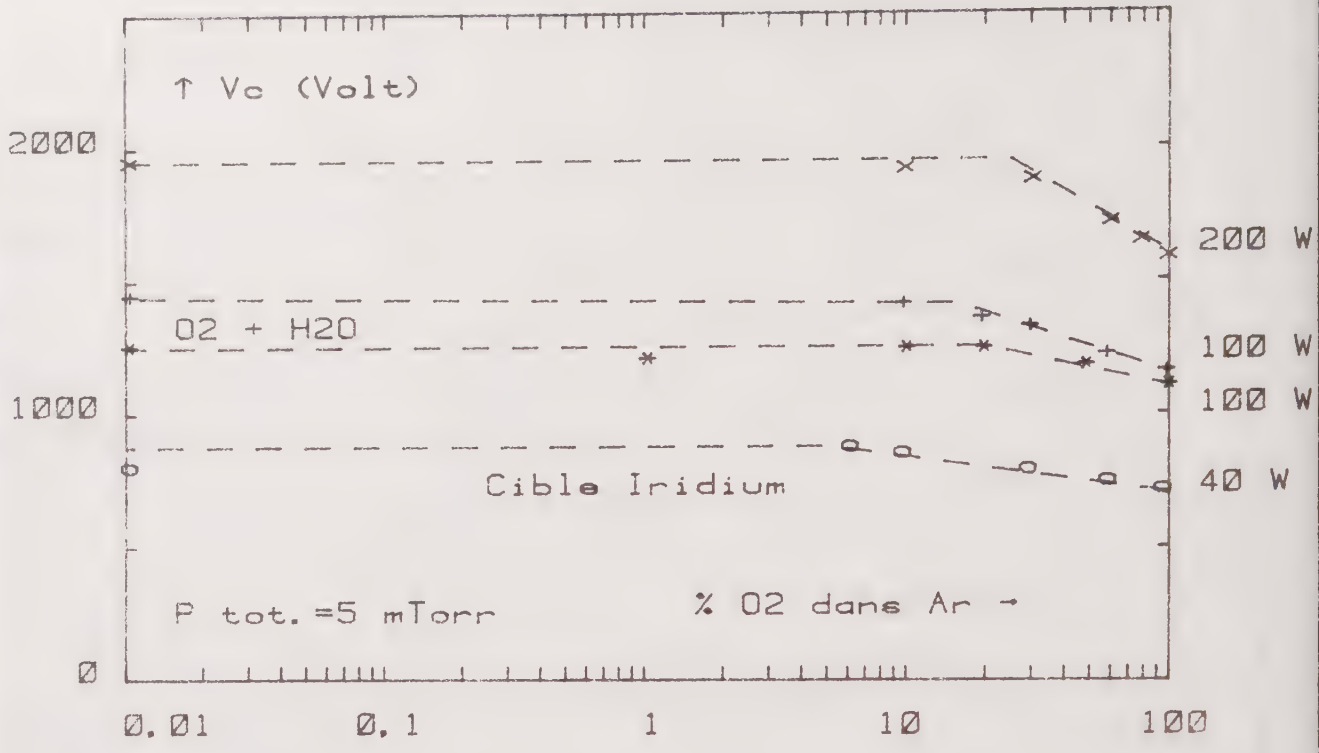


Fig. VII.23.d - Caractéristiques électriques en Ar + O_2 et Ar + H_2O et une cible d'Iridium

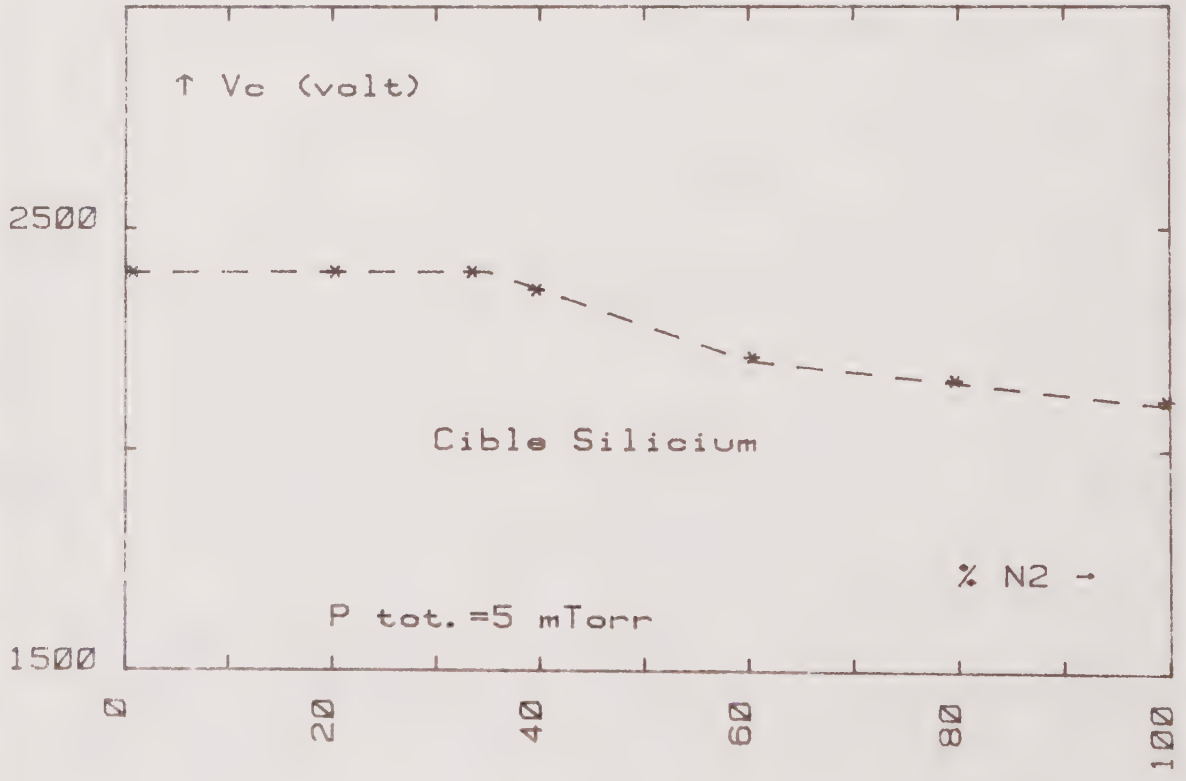


Fig. VII.23.e - Caractéristiques électriques en N_2 et une cible de Silicium

VII.12. - Conclusions

L'étude de la pulvérisation d'une cible de Silicium dans un mélange Ar + O_2 a permis de montrer l'existence d'une pression critique d'oxygène au-delà de laquelle la couche formée est du SiO_2 pur et en deça de laquelle la couche est composée de Si pur.

Ce phénomène provient de la compétition au niveau de la cible de la vitesse d'oxydation avec la vitesse d'érosion.

Les expériences de spectroscopie optique d'émission et d'absorption ont démontré l'influence des atomes métastables d'argon sur la dissociation de l'oxygène moléculaire. Ces expériences ont aussi permis d'analyser le comportement des atomes de Silicium, neutre et ionisé.

Ces résultats ont été corroborés par ceux obtenus lors d'une expérience réalisée dans un "Surfatron" à l'Université de Montréal.

Nous avons démontré qu'il existait dans le plasma des électrons secondaires énergétiques, mais nous n'avons pas réussi à analyser quantitativement ce phénomène.

L'étude de ce type de plasma, si elle n'est pas complète, va néanmoins permettre d'aborder l'étude d'autres mélanges de gaz de façon plus rapide grâce aux connaissances ainsi acquises.

L'astronomie est née de la superstition ;
l'éloquence de l'ambition, de la haine, de la
flatterie, du mensonge ; la géométrie de
l'avarice ; la physique d'une vaine curiosité ;
toutes et la morale même, de l'orgueil humain.

Jean-Jacques ROUSSEAU

CHAPITRE VIII - ETUDE DES MELANGES Ar + CH_4 ET Ar + H_2

VIII.1. - ETUDE DES COUCHES OBTENUES

VIII.1.1. - Mesures infra-rouge

Les mesures d'absorption infra-rouge que nous avons effectuées permettent après étalonnage une détermination grossière, mais rapide, de la composition.

Nous donnons sur la figure VIII.1 un spectre infra-rouge typique.

Nous avons indexé les bandes d'absorption de la façon suivante :

630	SiH, SiH_2, SiH_3, $Si(CH_3)_2$
750	$Si-CH_3$, $Si(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_3$
825	SiH_3, $Si(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_3$
915	SiH_2, SiH_s, $(SiH_2)_n$
960	$CH = CH_2$
2000	SiH
2100	SiH_2
2150	SiH_3
2900	CH

En notant bien que s'il y a beaucoup de carbone dans la couche, la bande SiH à 2000 cm^{-1} peut se déplacer vers 2100 cm^{-1} : [CHOUAN et al. : 1er rapport DRET 79/1181]. Nous renvoyons le lecteur à ce même rapport pour ce qui concerne l'étude de la variation des bandes d'absorption en fonction des conditions de manipulation, ainsi que pour ce qui concerne les différents types de liaisons avec l'Hydrogène ; les résultats actuels étant conformes aux résultats antérieurs obtenus par ailleurs au laboratoire.

.../...

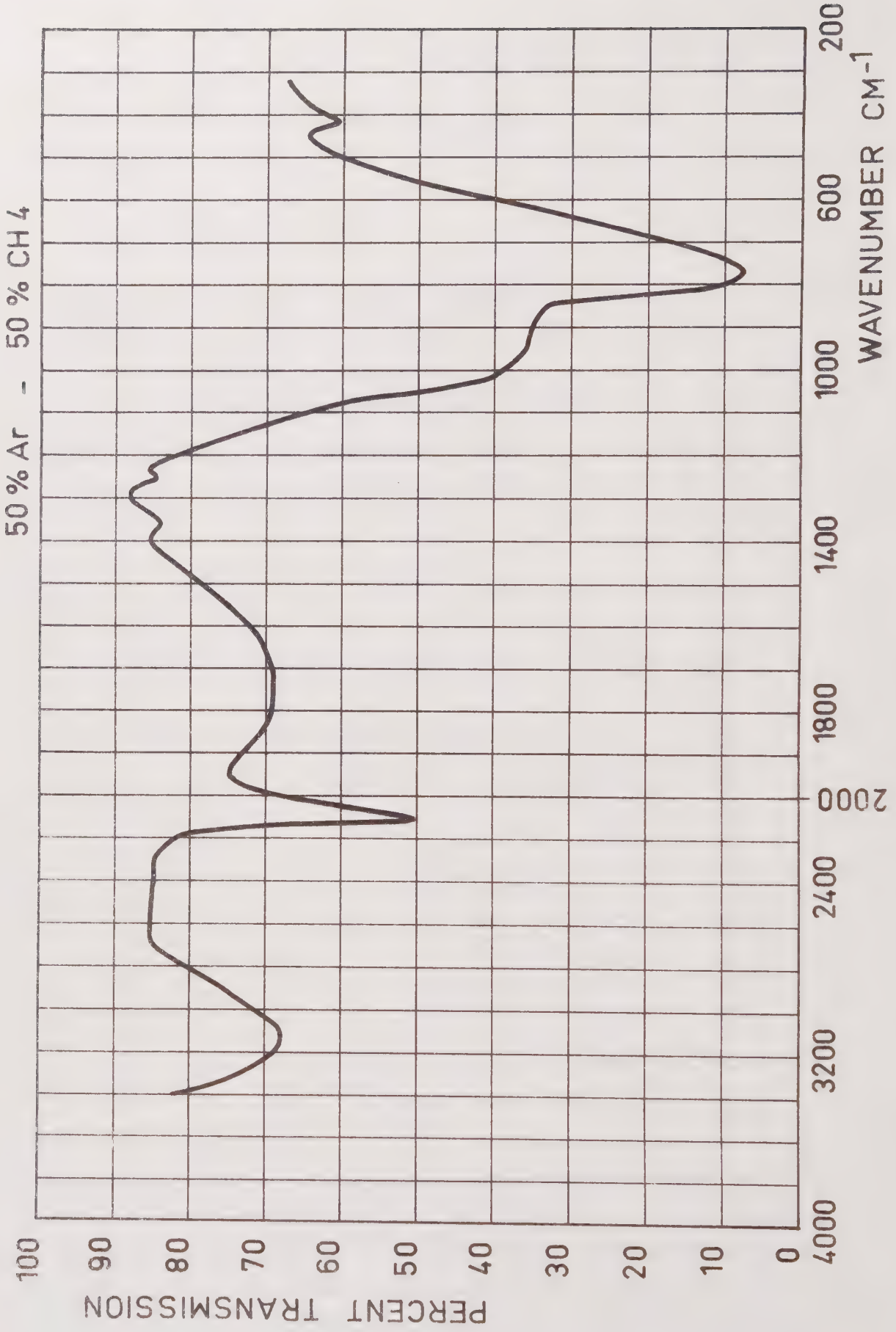


Fig. [illegible] - Spectre d'absorption Infra-rouge d'une couche de a : C(C-H

VIII.1.2. - Absorption optique

Les mesures d'absorption optique entre 0,4 µ et 2,5 µ permettent de déduire à la fois l'épaisseur de la couche, l'indice et le gap optique de celle-ci.

Nous présentons sur la figure VIII.2 un spectre d'absorption typique obtenu à l'aide d'un Beckmann.

Nous observons, en allant des grandes longueurs d'onde vers les courtes longueurs d'onde, tout d'abord une série d'oscillations qui sont dues à des interférences sur le faisceau d'analyse lors de la traversée de la couche, ensuite une zone de forte absorption d'allure exponentielle.

VIII.1.2.1. - Détermination du coefficient d'absorption

Nous disposons au laboratoire de programmes de dépouillement sur ordinateur qui permettent d'obtenir l'épaisseur et l'indice des couches ainsi que leur gap optique.

De la position en longueur d'onde d'un maximum et d'un minimum consécutif, on peut déduire l'ordre d'interférence (k) de ce minimum et de ce maximum.

Connaissant cet ordre et la position de deux maximums successifs (ou des deux minimums correspondants), on en déduit la valeur du produit indice (n) x épaisseur (e).

En mesurant l'absorption correspondant à un maximum et un minimum d'un même ordre d'interférence, en calculant les transmissions associées, connaissant l'ordre k et la valeur du produit n x e, il est possible de déduire la valeur de l'épaisseur et de là la valeur de l'indice (à cette longueur d'onde).

Connaissant l'absorption et l'épaisseur de la couche, on en déduit le coefficient α de l'expression :

$$I/I_o \; \alpha \; \exp(-\alpha.e)$$

que nous appellerons coefficient d'absorption pour suivre l'usage. Nous

.../...

rappellerons qu'en effet la terminologie exacte est coefficient de prélèvement [KOURGANOFF, 67].

Nous avons reporté la valeur de ce coefficient en fonction de l'énergie sur la figure VIII.3.

De la forme de ces courbes aux faibles énergies, on en déduit les transitions entre états à l'intérieur du gap ou bien entre états du gap et les bandes. On peut en déduire aussi l'état d'hydrogénation de la couche.

De la forme de la courbe aux fortes énergies, il est aussi possible de déduire l'état de cristallinité de la couche.

VIII.1.2.2. - Détermination du gap optique

Nous pouvons obtenir sur un graphe la zone correspondant aux fortes valeurs du coefficient d'absorption (entre 0 et 10 %) - Figure VIII.4.

De cette courbe, on trace l'expression $\sqrt{\alpha h\nu}$ en fonction de $h\nu$ - Figure VIII.5.

On obtient normalement une droite dont l'intersection avec l'abscisse donne la valeur du gap optique Eg.

VIII.1.2.3. - Résultats

Nous présentons sur la figure VIII.6 les résultats obtenus à l'aide des méthodes décrites précédemment.

Nous y avons reporté en abscisse le gap optique et en ordonnée l'indice mesuré à 1 µm.

Nous pouvons remarquer que lorsque le contenu en Hydrogène augmente, le gap optique augmente, l'indice restant toujours élevé.

.../...

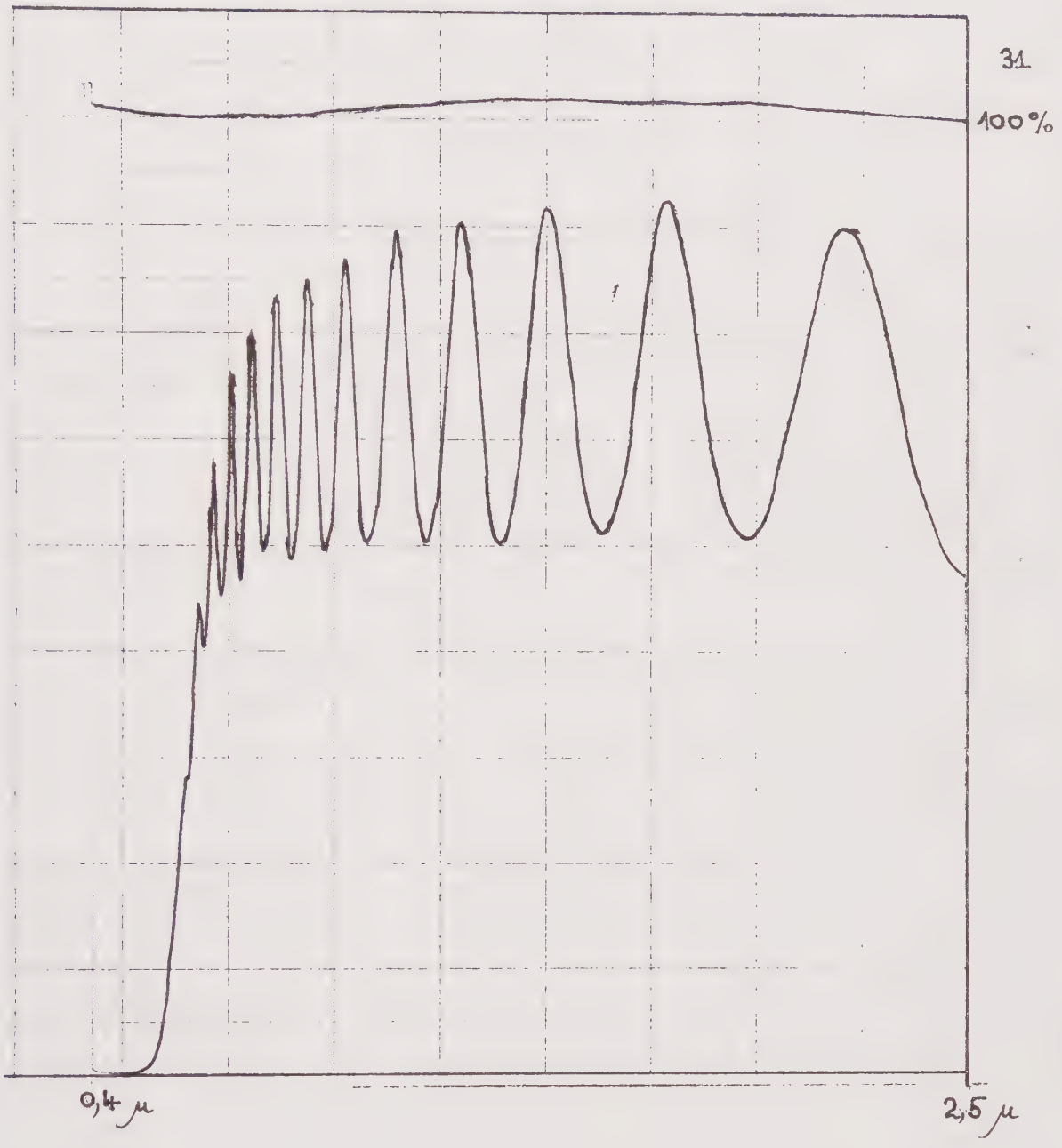


Fig. VIII.2 - Spectre d'absorption obtenu avec un BECKMANN

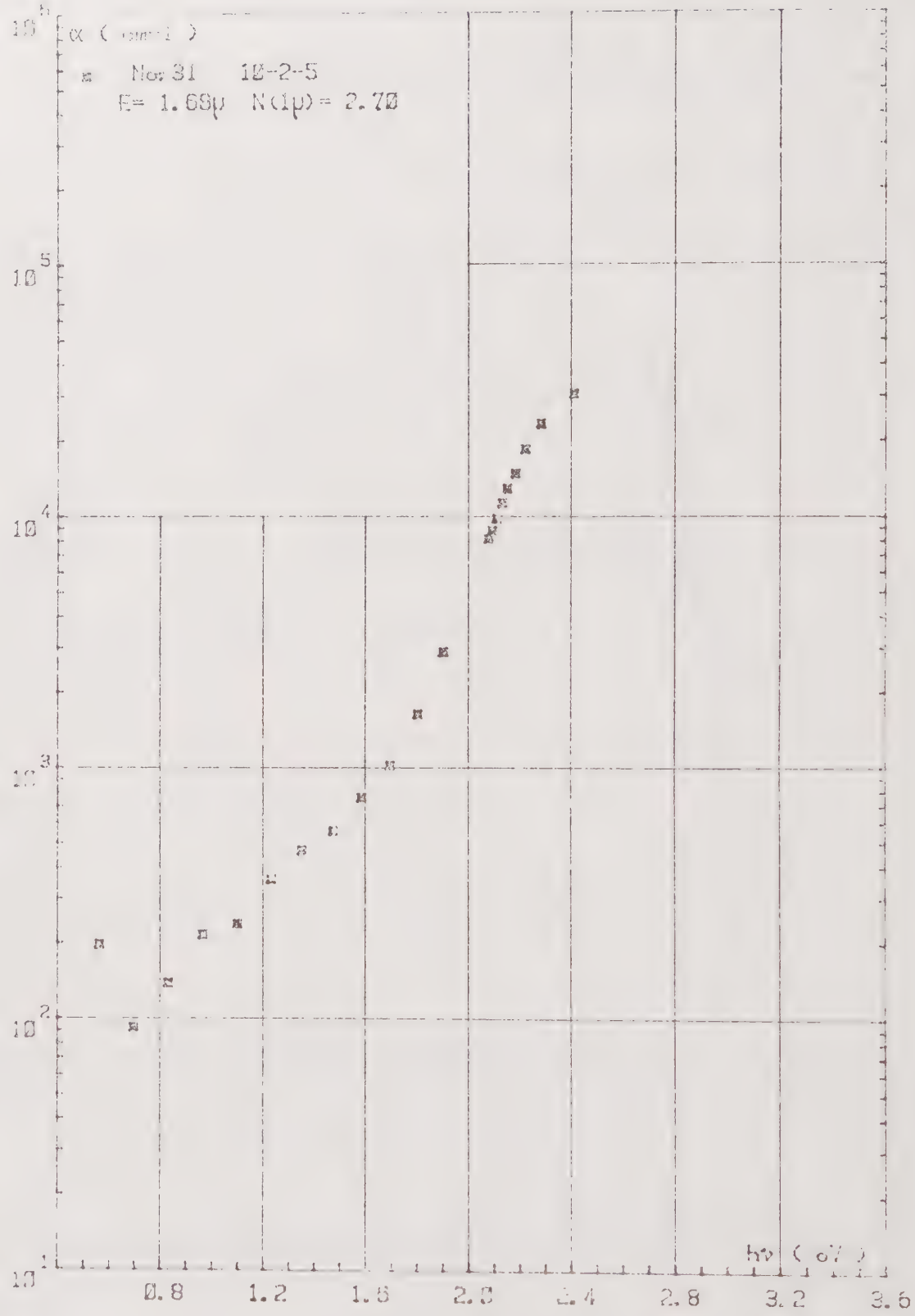


Fig. VIII.3 - Mesure de l'absorption pour différentes énergies

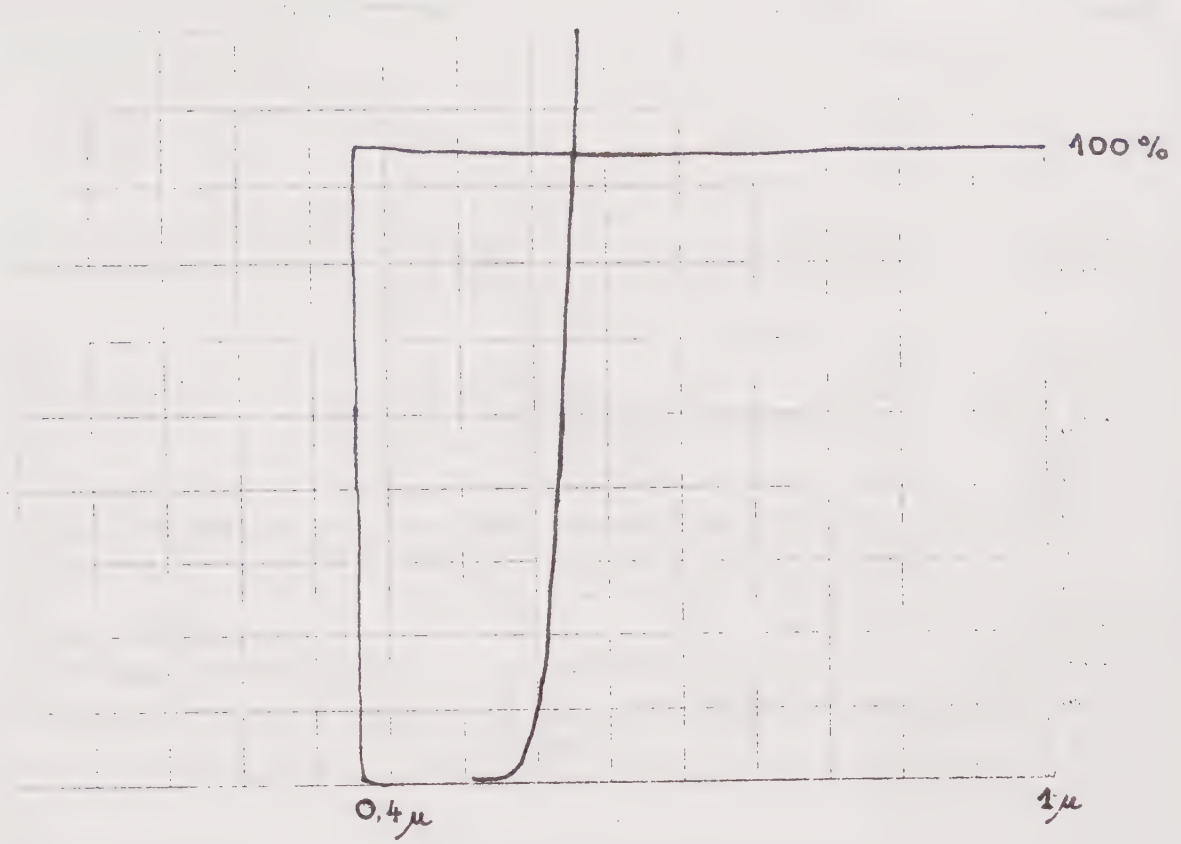


Fig. VIII.4 - Mesure de l'absorption dans la région de forte absorption

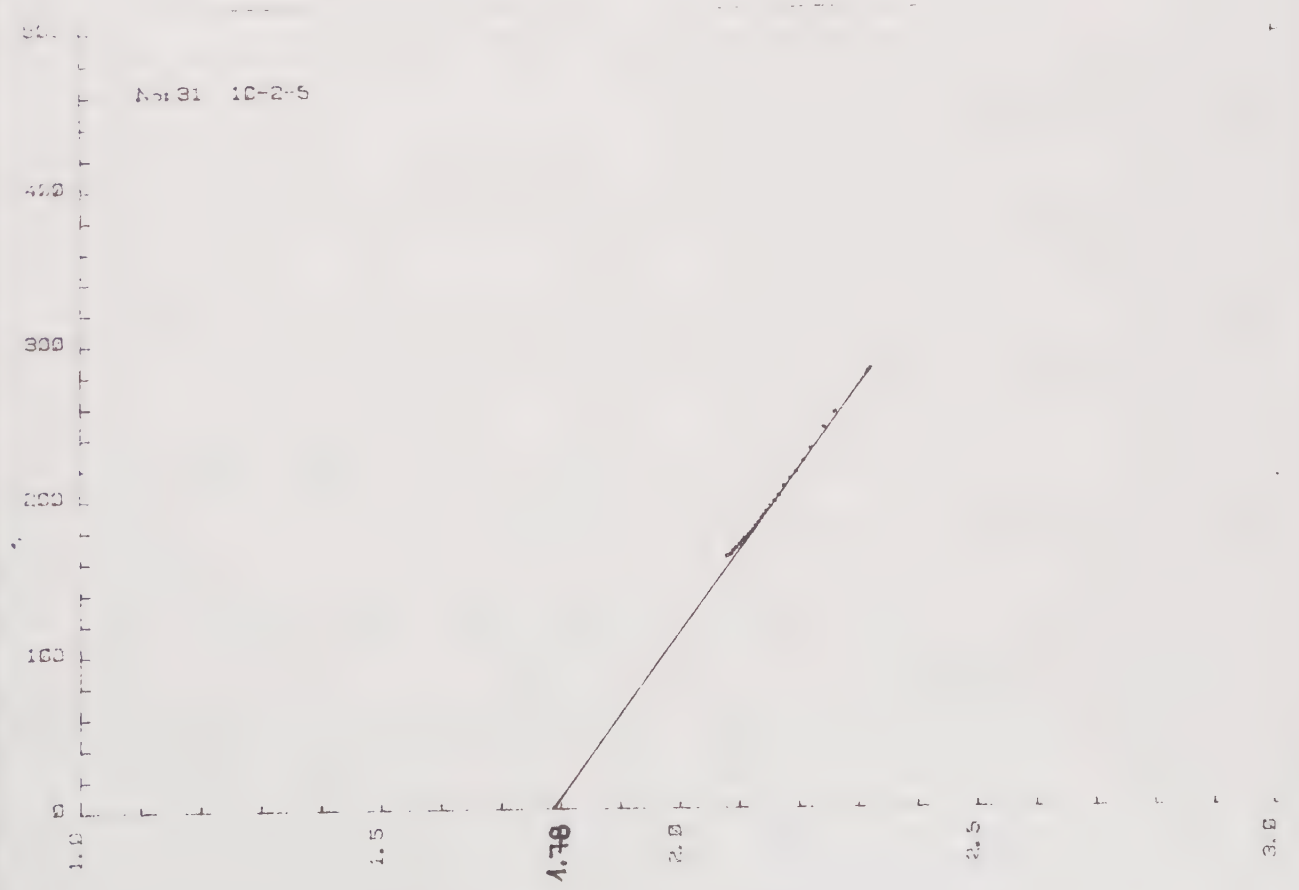


Fig. VIII.5 - Détermination du gap optique

VIII.1.2.4. - Conclusions

Une adjonction de carbone dans le mélange de gaz fait décroître l'indice tout en faisant augmenter le gap optique.

De façon très générale, les points expérimentaux se placent sur une droite perpendiculaire à la première diagonale dans le repère n, Eg.

VIII.1.3. - Mesure de la composition

Les mesures de composition ont été effectuées par M. MERCIER du CNET-Lannion.

La méthode utilisée est l'analyse quantitative de rayons X par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde ; elle met en oeuvre un microscope électronique à balayage.

Nous avons ainsi analysé 3 échantillons réalisés dans un mélange 10 cc/mn Ar + CH_4.

Le premier échantillon a été réalisé avec 2 cc de CH_4 soit, comme nous le verrons au paragraphe suivant dans le premier tronçon (horizontal) de la caractéristique électrique, le deuxième échantillon a été réalisé à 4,5 cc de CH_4, donc dans la "cassure" de la caractéristique électrique, le troisième à 8 cc de CH_4.

Nous obtenons alors des rapports Si/C qui sont respectivement égaux à 2,8, 1,2, 0,071.

Il semble donc que le rapport Si/C = 1 soit obtenu dans la cassure de la caractéristique électrique.

Les résultats sont résumés sur la fig. VIII.7.

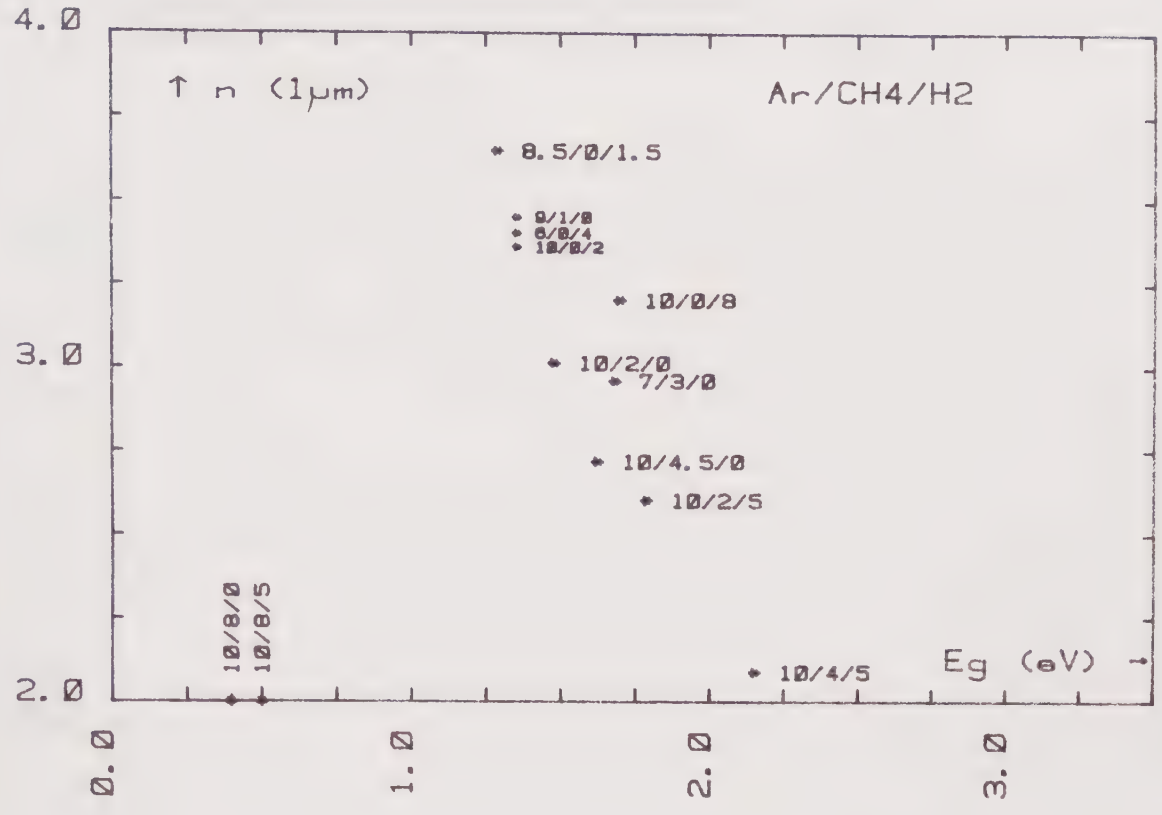


Fig. VIII.6 - Variation de l'indice en fonction du gap optique pour différents mélanges de gaz

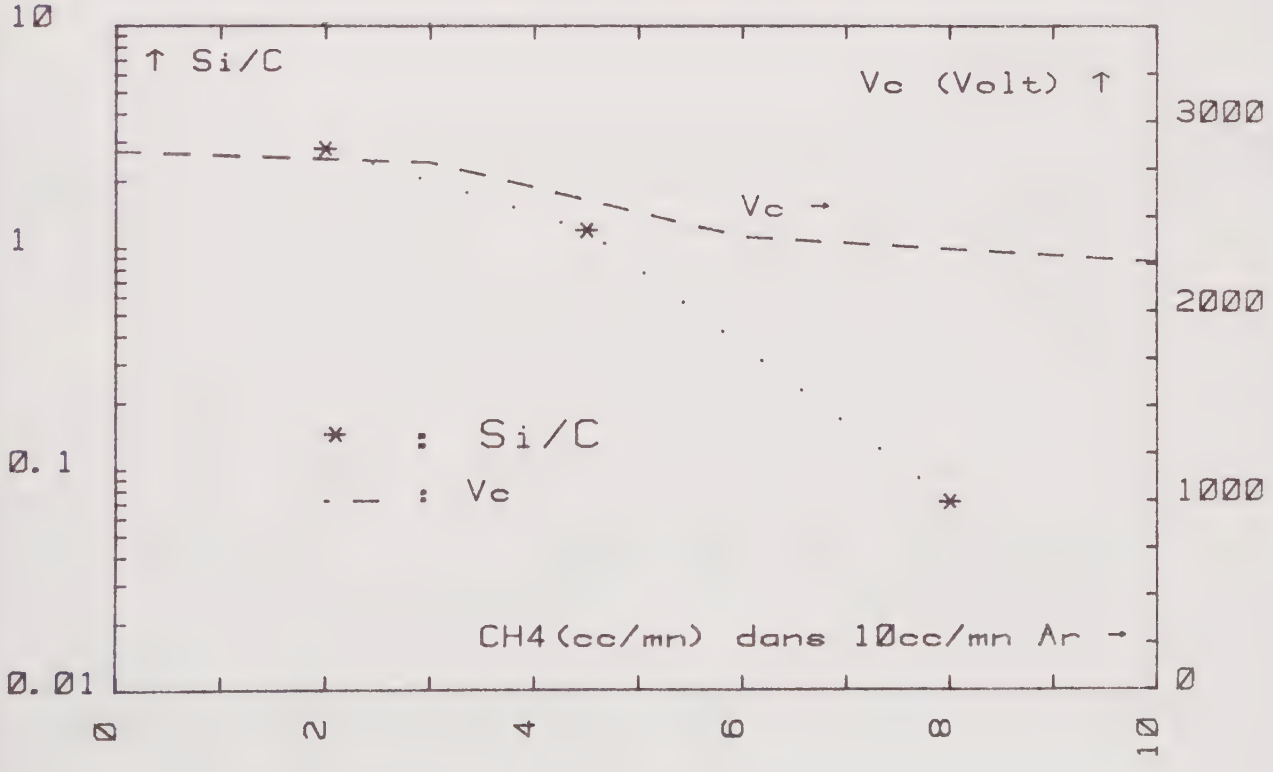


Fig. VIII.7 - Mesure de la composition en Ar + CH_4

VIII.2. - ETUDE DE L'EMISSION LUMINEUSE DU PLASMA EN MELANGE Ar + CH_4

Nous avons étudié la variation de l'intensité de certaines raies atomiques et moléculaires pour différentes conditions expérimentales, à savoir différentes puissances et différentes pressions de méthane. Le but de ce paragraphe étant de voir si les intensités des raies présentent de brusques changements comme c'est le cas dans des mélanges Ar + O_2.

Nous maintenons la pression d'Argon constante et égale à 10^{-2} Torr. Le débit est alors de 10 cc/mn (tpN) ; nous ajoutons alors du méthane jusqu'à un maximum de 10 cc/mn. Nous travaillons à puissance constante. La distance inter-électrode étant de 4 cm, nous ferons les mesures optiques à deux positions A et B respectivement à 9,5 et 28,5 mm de la cible.

VIII.2.1. - Variation de la tension cible

La variation de la tension cible en fonction de la quantité de CH_4 rajoutée est représentée sur la figure VIII.8.

Nous noterons qu'à faible puissance, la tension cible varie uniformément lorsque nous ajoutons du CH_4. En revanche, à forte puissance, la tension cible présente une discontinuité qui est beaucoup moins marquée que dans le cas d'un mélange Ar + O_2 puisque cette discontinuité s'étend sur plusieurs cc/mn de CH_4.

Nous interprétons cette discontinuité de la façon suivante :

Par analogie avec nos résultats antérieurs sur des mélanges Ar + O_2, il y a compétition sur la cible entre des processus d'érosion et des processus de carburation ou de déposition.

A 3 cc de CH_4, la vitesse d'érosion n'est plus suffisante pour maintenir la surface de la cible à l'état de Si pur. Celle-ci commence à se carburer et des produits volatils (CHn) commencent à s'y déposer, sans toutefois recouvrir toute la surface.

.../...

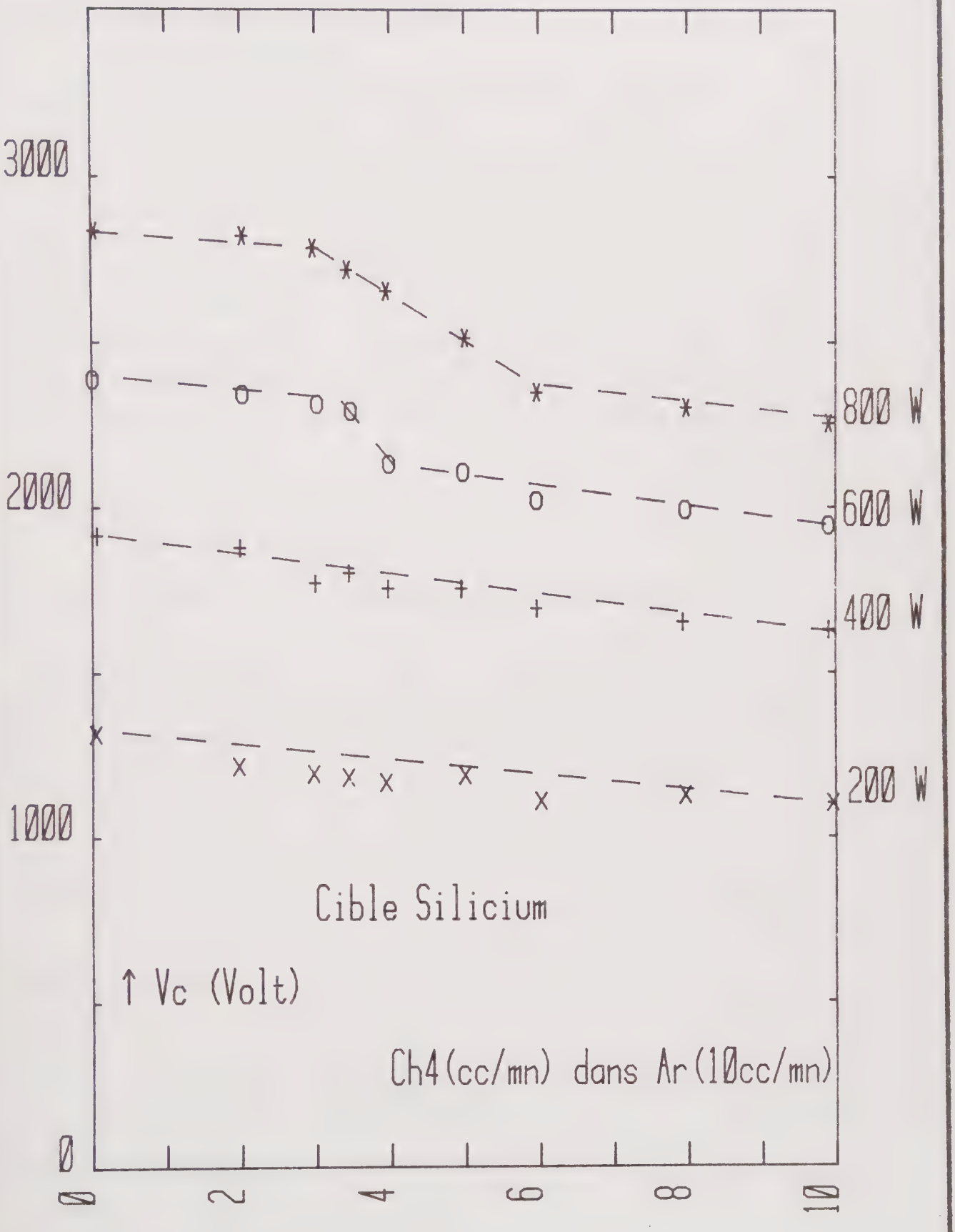


Fig. VIII.8 - Caractéristiques électriques en Ar + CH_4

A 7 cc de CH_4 environ, toute la surface de la cible se trouve modifiée et un nouveau régime stable s'établit.

VIII.2.2. - Variation de l'intensité de la raie Silicium

La raie Silicium présente un comportement voisin de celui de la tension cible (Figure VIII.9). L'interprétation précédente peut s'appliquer. Tant que la surface de la cible est propre, le Silicium est pulvérisé de la même façon. Dès que cette surface est changée, les ions bombardant la cible extraient moins de Silicium par unité de surface. Lorsque la surface est entièrement modifiée, on retrouve un régime stable. Il est à noter qu'il est possible d'avoir une surface uniformément recouverte d'un siliciure. Cette couche voit son épaisseur croître de 3 à 7 cc. Cette couche ayant une épaisseur maximale à 7 cc ne varie plus par la suite.

VIII.2.3. - Variation de l'hydrogène atomique (H_α)

Lorsqu'on trace la variation de l'intensité de H_α en fonction de la quantité de CH_4 rajoutée au gaz de décharge (Figure VIII.10), on voit apparaître un phénomène inattendu : la courbe représentative est linéaire jusqu'à 3 cc et ne présente pas de cassure à 7 cc. Il est possible de montrer que l'intensité de H_α est proportionnelle au débit de CH_4.

i.e. : $I(H_\alpha) \propto [CH_4]$ jusqu'à 3 cc.

Il est à noter que le comportement des raies H_β et H_γ est similaire (Figure VIII.11).

Nous discuterons plus bas du fait que ces courbes ne présentent pas de discontinuité de pente à 3 cc.

VIII.2.4. - Variation du Carbone

Nous n'avons pas réussi à détecter du carbone par spectroscopie.

.../...

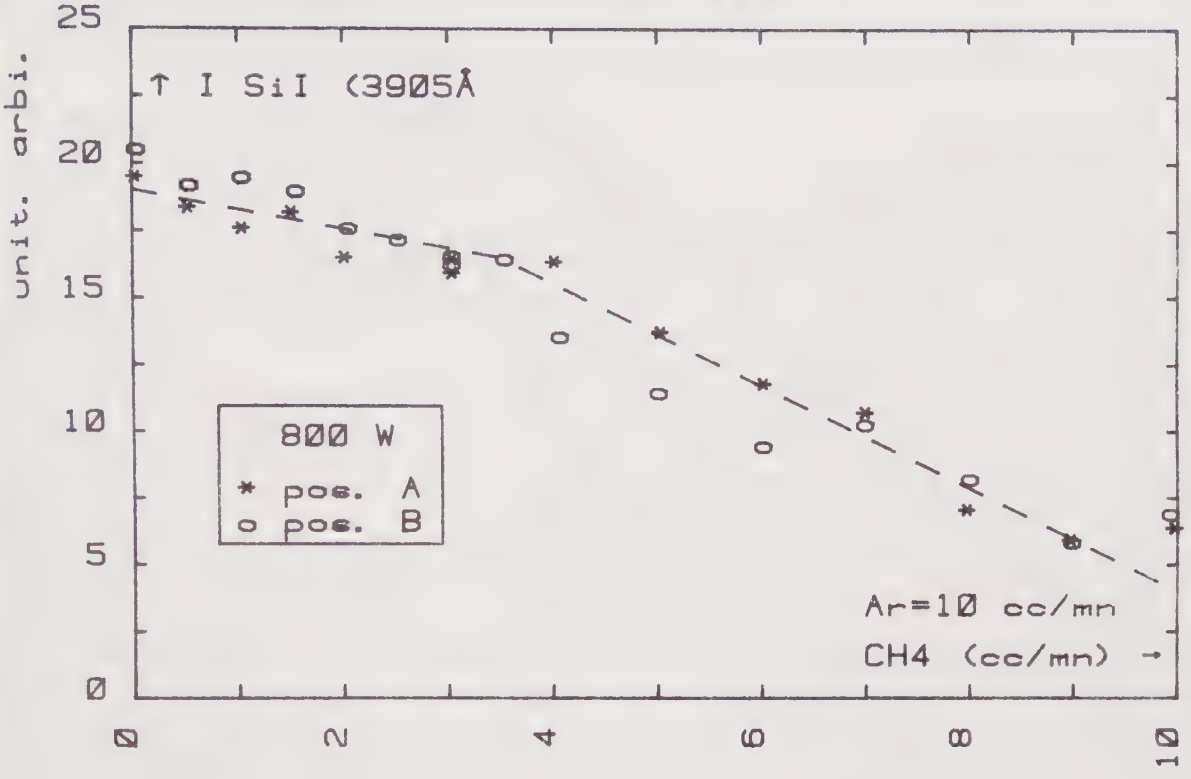


Fig. VIII.9 - Evolution de l'intensité du silicium neutre en Ar + CH_4

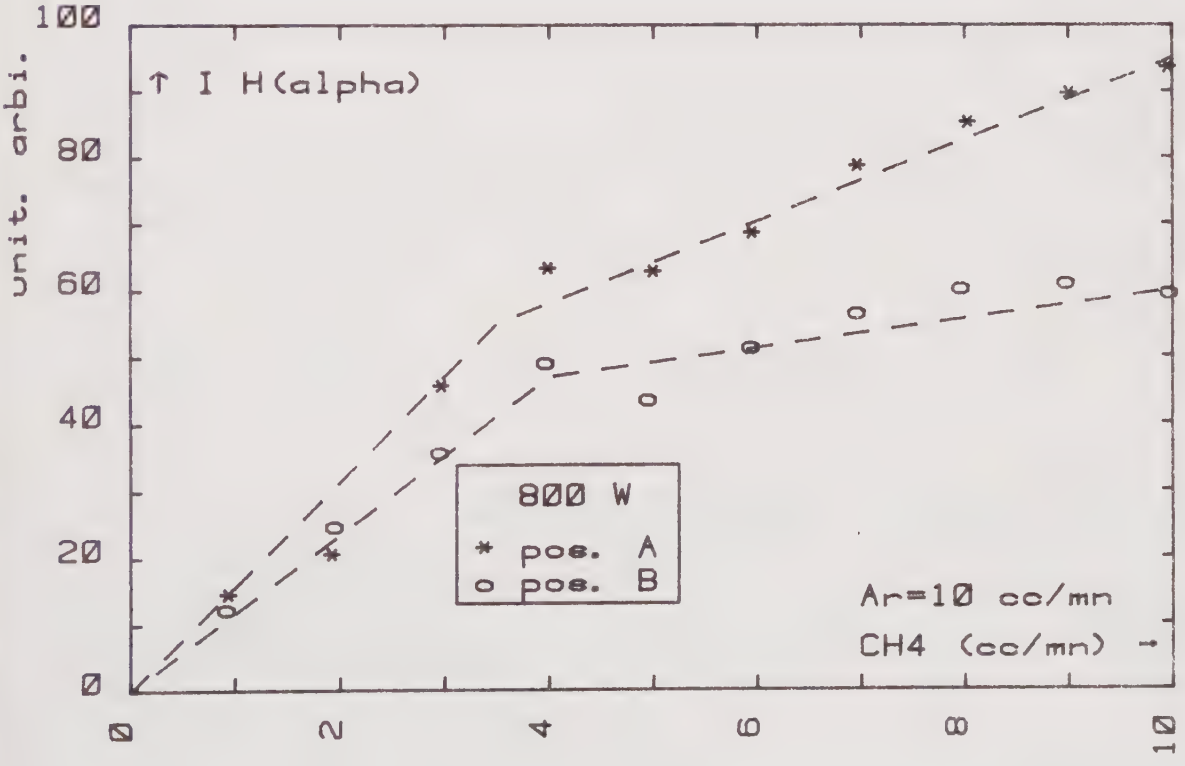


Fig. VIII.10 - Evolution de l'intensité de H_α en Ar + CH_4

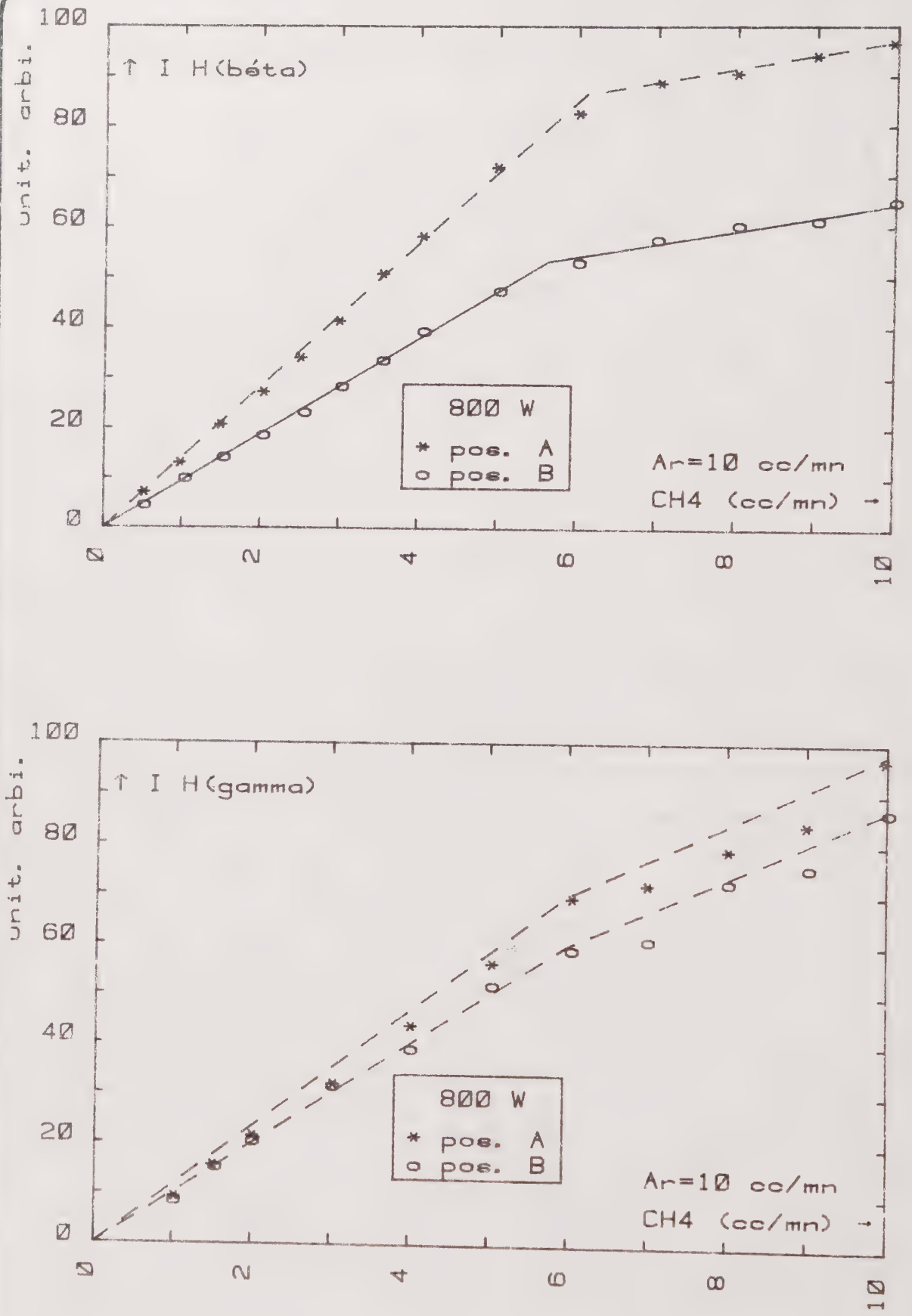


Fig. VIII.11 - Evolution de l'intensité de H_β et H_γ en Ar + CH_4

VIII.2.5. - Variation de l'intensigé d'une raie du CH

Nous avons dépouillé au voisinage de 4325 Å un spectre de vibration-rotation dû à CH. Afin de suivre la concentration de ce radical, nous avons mesuré la hauteur de l'intensité intégrée de la bande 2-2 Q de la transition $A^2\Delta$-$X^2\pi$. Les résultats sont représentés sur la figure VIII.12.

Nous observons cette fois-ci deux ruptures de pente, une à 3 cc, l'autre à 7 cc.

VIII.2.6. - Variation de l'intensité d'une raie du SiH

Afin de suivre la variation du radical SiH, nous avons mesuré l'intensité d'une raie d'une bande de vibration-rotation située autour de 4100 Å. Il s'agit de la bande O-O de la transition $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$. Contrairement au CH, nous n'avons pas indexé exactement la raie étudiée, mais nous l'attribuons sans équivoque à SiH.

L'évolution de cette raie est représentée sur la figure VIII.13. Nous n'observons pas cette fois-ci de rupture de pente comme précédemment, mais en revanche une évolution continue. L'intensité de la raie étudiée passe par un maximum vers 3 cc de CH_4. Cette intensité est nulle pour O cc de CH_4, ce qui est normal, mais elle est aussi très faible pour 10 cc de CH_4.

VIII.3. - Etude de l'emission lumineuse en melange Ar + H_2

VIII.3.1. - Variation des caractéristiques électriques

Nous présentons sur la figure VIII.14 les variations de la tension cible à puissance constante lorsque la quantité d'hydrogène dans le gaz de décharge varie.

Nous n'observons pas, comme c'est le cas en mélange Ar-CH_4 de rupture de pente, et cela quelle que soit la puissance appliquée.

.../...

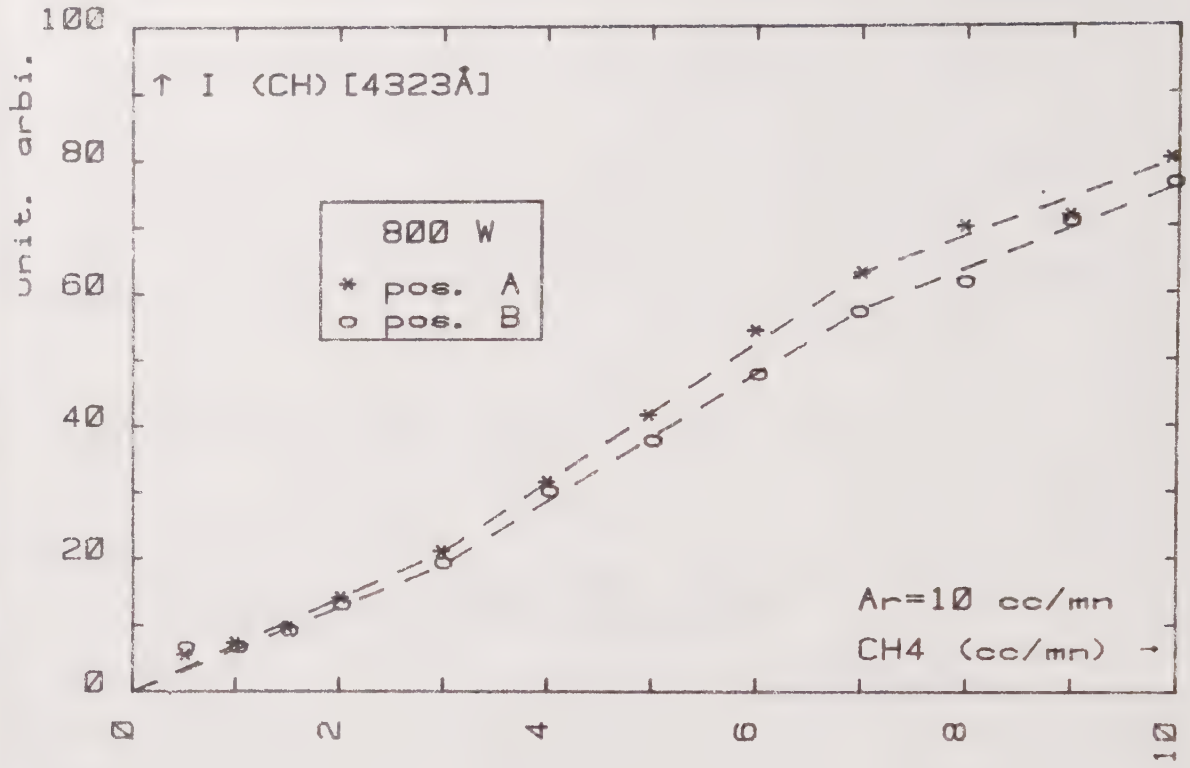


Fig. VIII.12 - Evolution de l'intensité de CH en Ar + CH_4

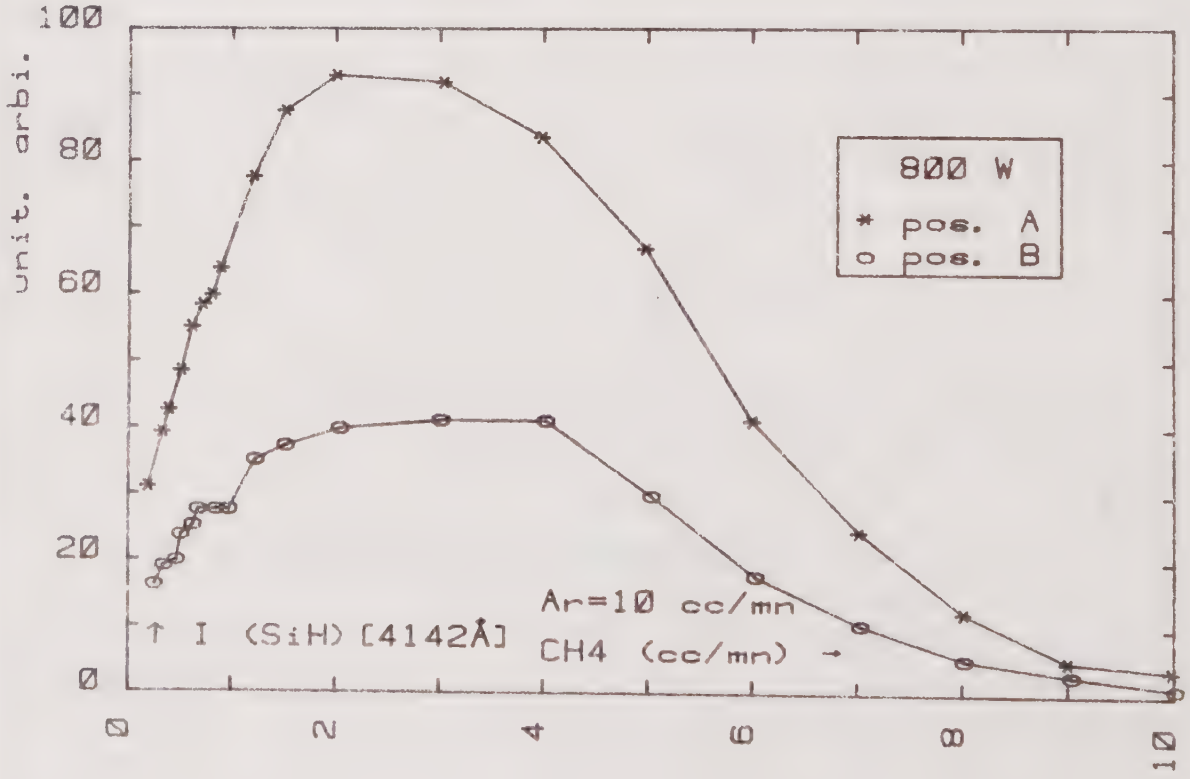


Fig. VIII.13 - Evolution de l'intensité de SiH en Ar + CH_4

VIII.3.2. - Variation de l'intensité de SiI

Nous avons représenté sur la figure VIII.15 l'évolution de l'intensité d'une raie du SiI en fonction de la quantité d'hydrogène rajoutée à l'argon, pour une puissance de 800 W. Nous observons que cette intensité varie très peu et qu'il n'est pas possible de discerner de changement de pente.

VIII.3.3. - Variation de l'hydrogène atomique (H_α)

Pour l'hydrogène atomique, nous observons un changement de pente vers 6 cc (figure VIII.16).

VIII.3.4. - Variation de l'intensité du SiH

Il est très difficile de réaliser une mesure significative de l'intensité du radical SiH. En effet, si nous effectuons une mesure de ce radical pour un faible débit d'hydrogène, puis une seconde mesure pour un fort débit et qu'ensuite nous voulons refaire la première mesure, nous ne trouvons pas la première valeur immédiatement. Il est nécessaire de laisser pulvériser la cible pendant une heure environ afin, probablement, de laisser le temps à l'hydrogène adsorbé sur les parois et sur la cible de désorber. Nous présentons sur la figure VIII.17 l'évolution de l'intensité de ce radical.

VIII.4. - DISCUSSION : ORIGINE DES CHANGEMENTS DE PENTE DANS L'INTENSITE D'ÉMISSION

Avant toute chose, nous vérifions sur la courbe VIII.20 que l'intensité de ArI ne varie pas lorsqu'on rajoute H_2 au gaz de décharge et que l'intensité de H_2 suit bien une loi proportionnelle à l'ajout de gaz dans la décharge, Figure VIII.21. Sur les figures VIII.22 et 23, nous avons présenté leur évolution en CH_4.

Par analogie avec les résultats acquis lors de l'étude des plasmas Ar + O_2, nous pouvons affirmer que dans le cas des mélanges Ar + CH_4, le changement de pente à 3 cc de CH_4 est dû à un effet de cible. En effet, il peut se former sur la cible un composé non volatil

.../...

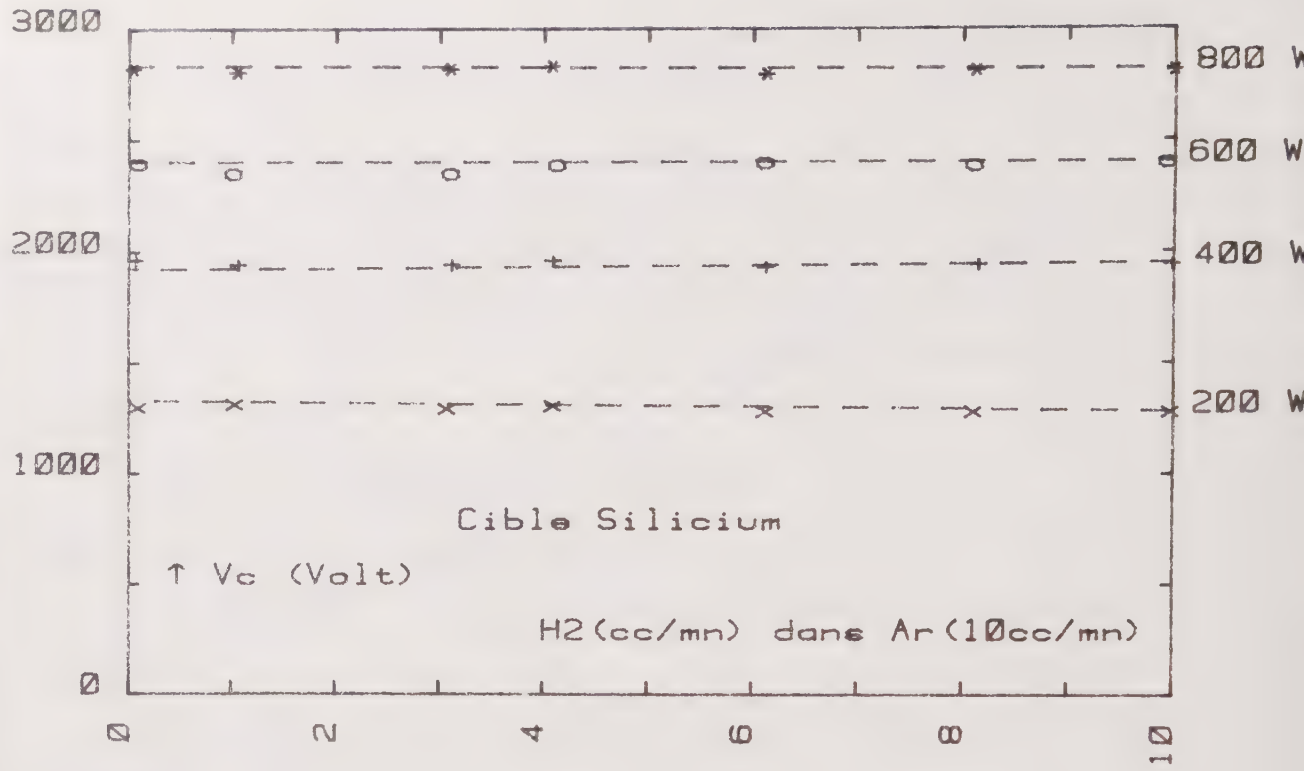


Fig. VIII.14 - Variation des caractéristiques électriques en Ar + H_2

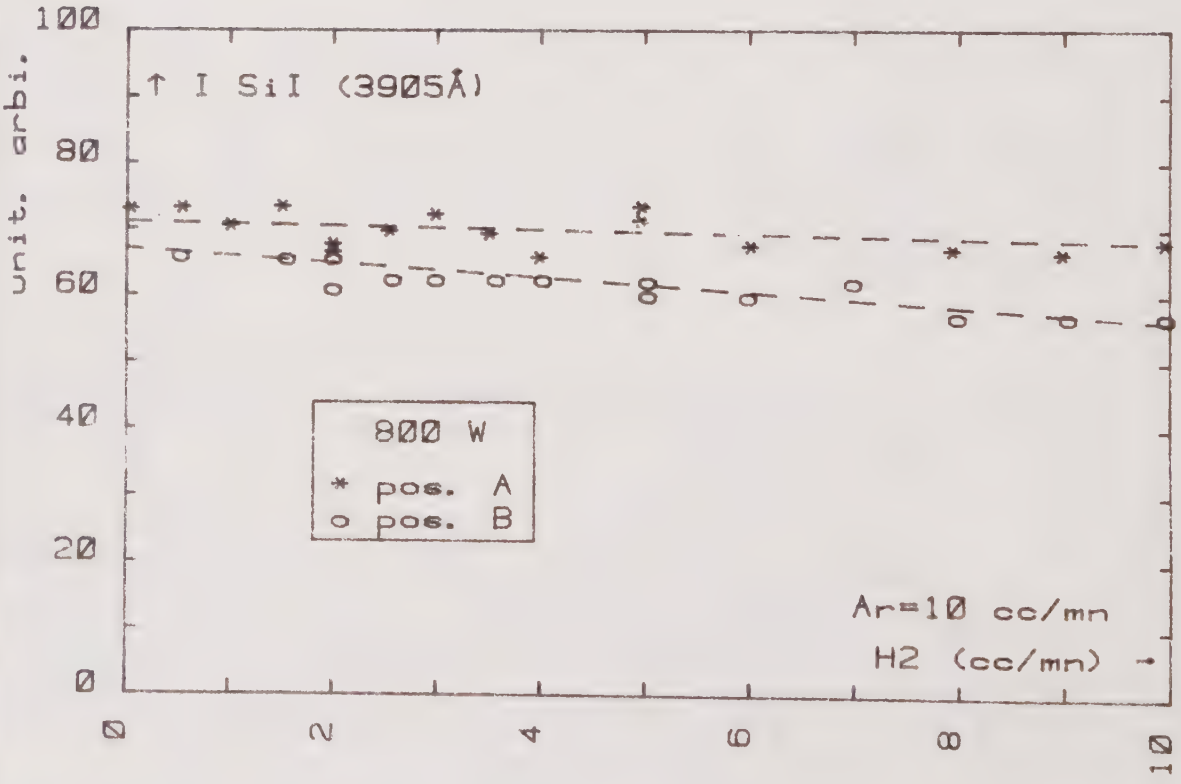


Fig. VIII.15 - Evolution de l'intensité de SiI en Ar + H_2

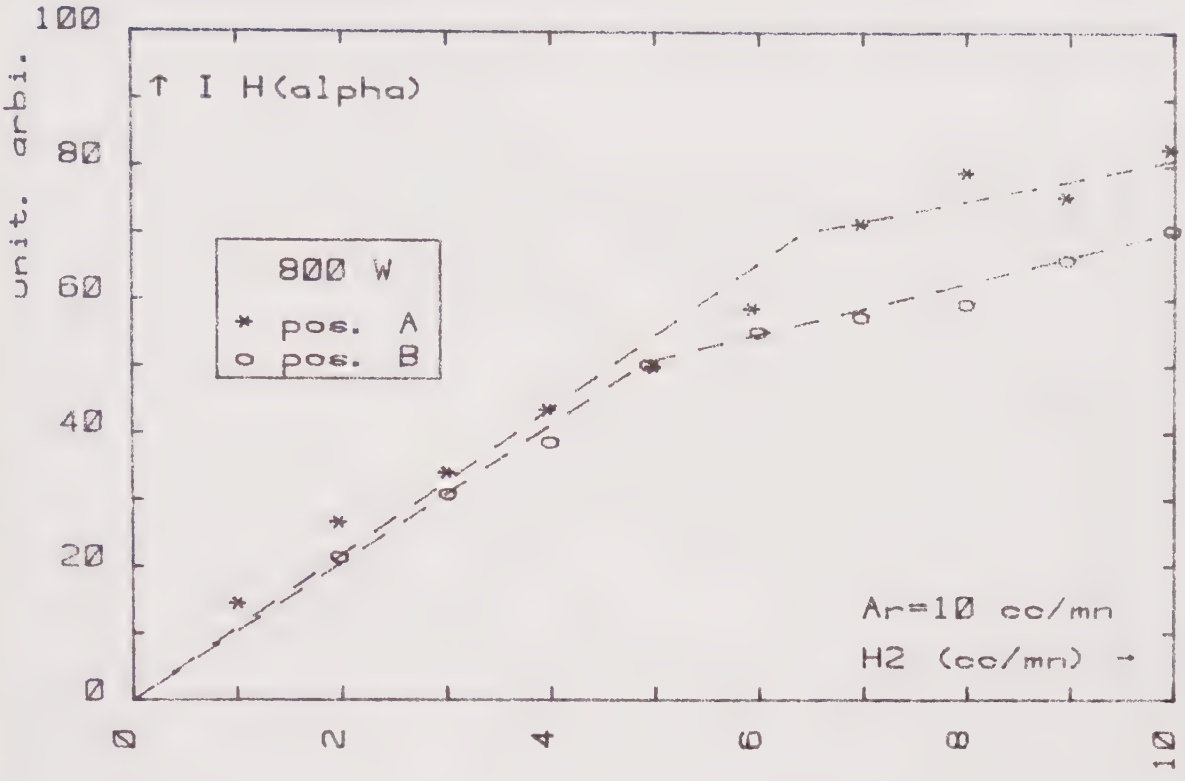


Fig. VIII.16 - Evolution de l'intensité de H_α en Ar + H_2

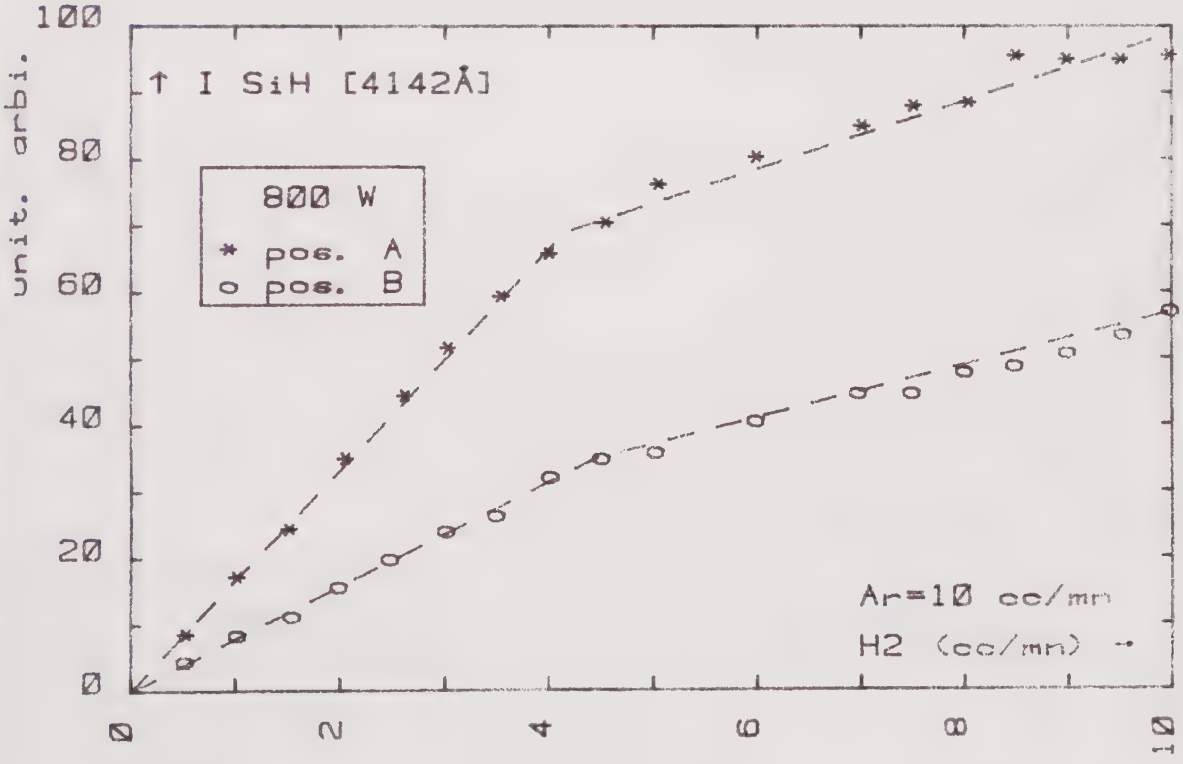


Fig. VIII.17 - Evolution de l'intensité de SiH en Ar + H_2

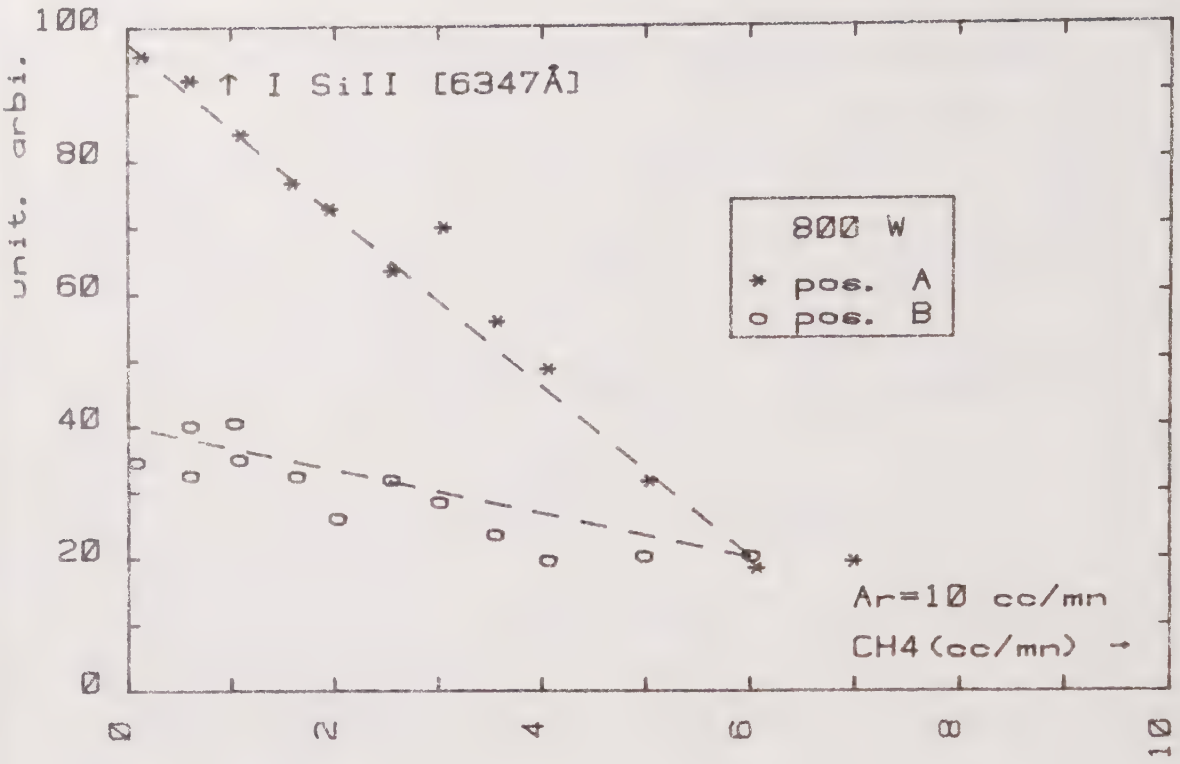


Fig. VIII.18 - Evolution de l'intensité de SiII en Ar + CH_4

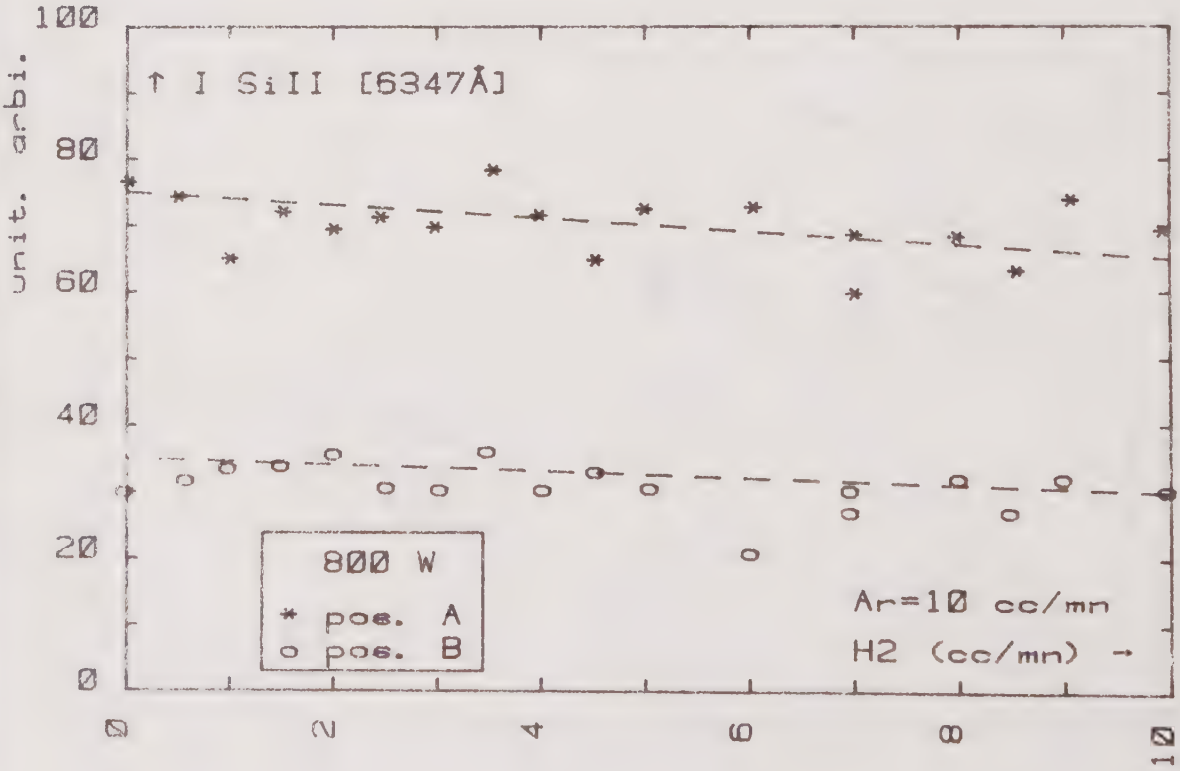


Fig. VIII.19 - Evolution de l'intensité de SiII en Ar + H_2

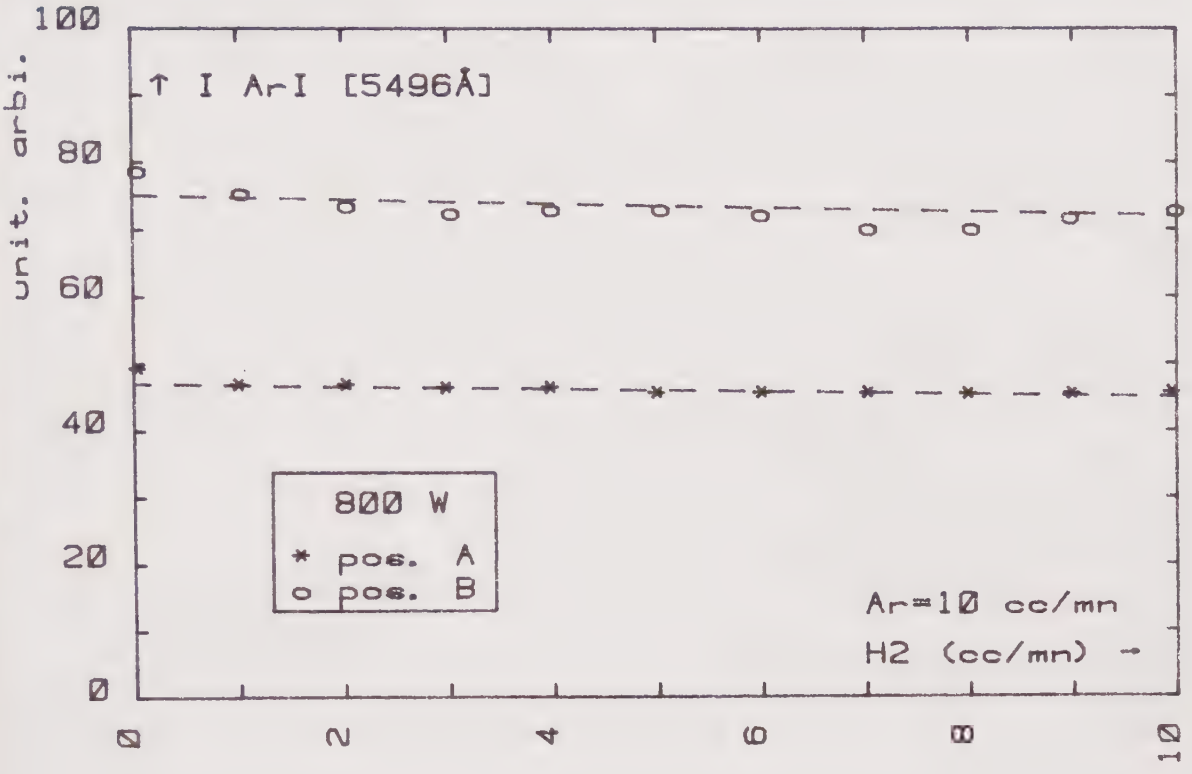


Fig. VIII.20 - Evolution de l'intensité de ArI en Ar + H_2

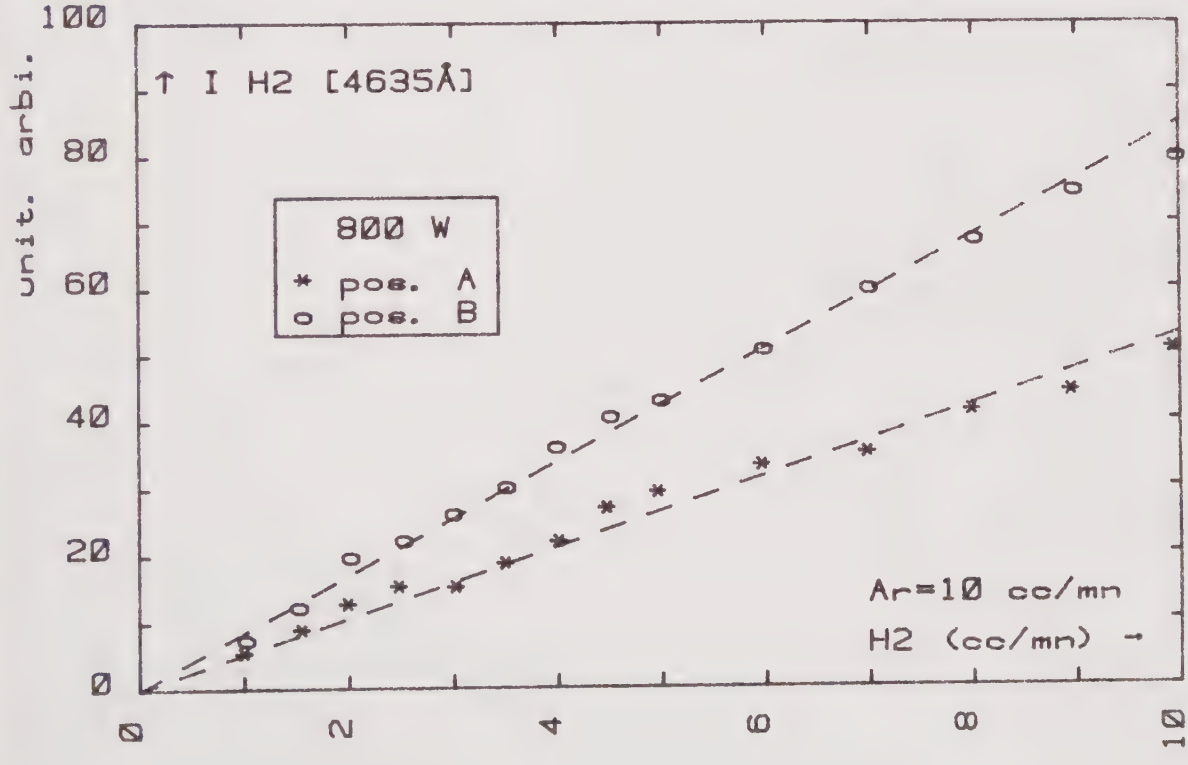


Fig. VIII.21 - Evolution de l'intensité de H_2 en Ar + H_2

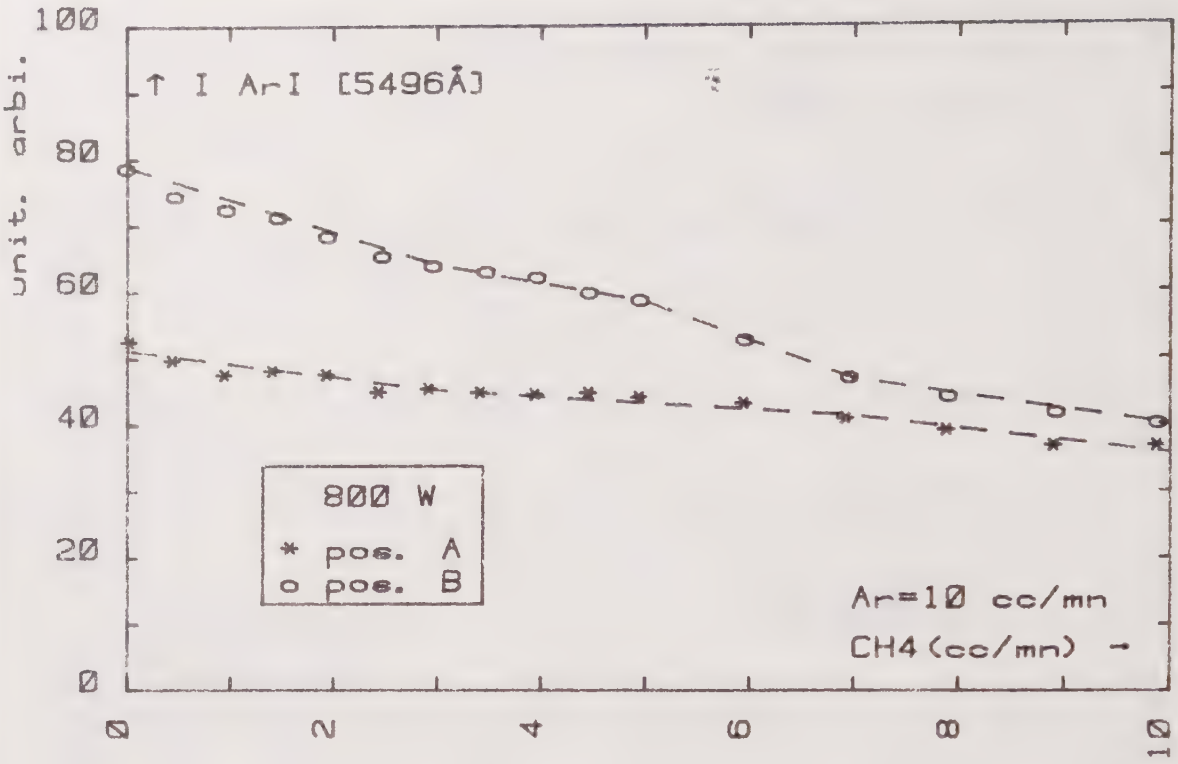


Fig. VIII.22 - Evolution de l'intensité de ArI en Ar + CH_4

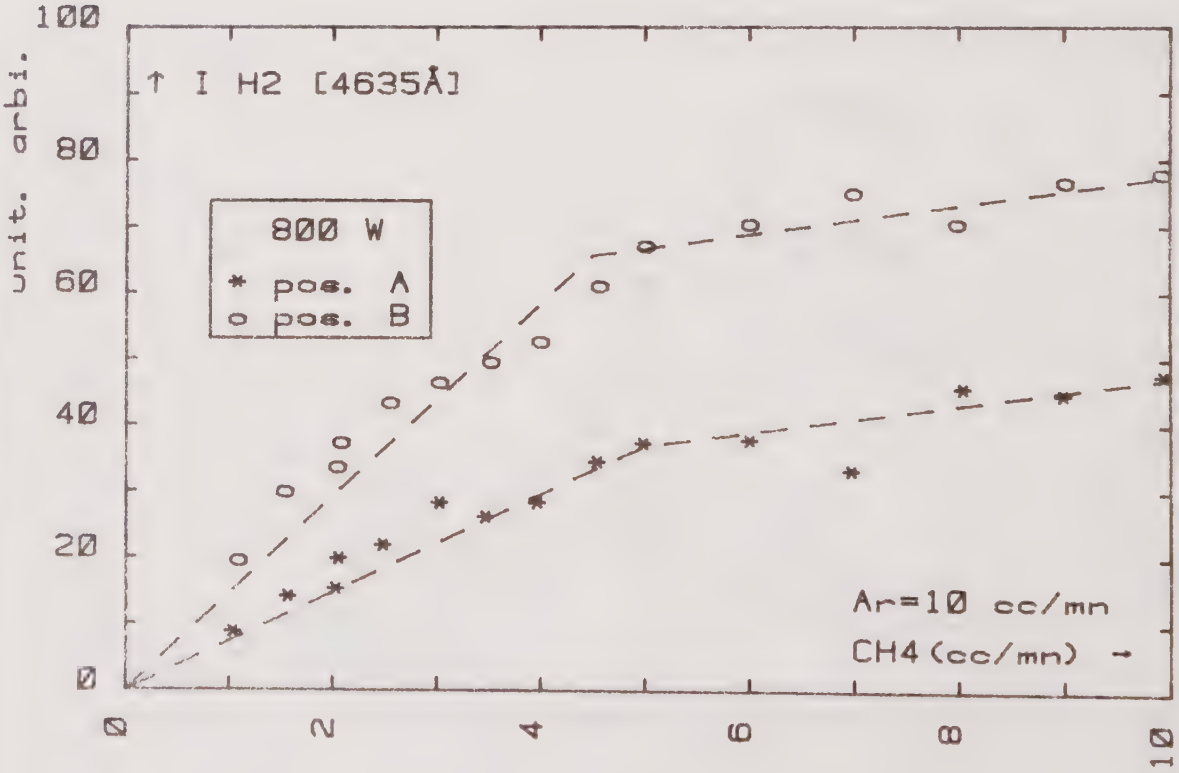


Fig. VIII.23 - Evolution de l'intensité de H_2 en Ar + CH_4

SiC plus ou moins hydrogéné. Dans ces conditions, à partir de 3 cc, l'intensité du silicium décroît, la cible se carburant peu à peu ; il en est de même pour l'intensité de la raie SiH. En revanche, la raie CH continue de croître, et plus vite qu'auparavant car la cible fournit d'autres atomes de carbone en plus de ceux obtenus dans le gaz par dissociation de CH_4.

En ce qui concerne les intensités d'émission de H_β et H_α, il faut remarquer que ces mesures ont été effectuées avec des fentes larges contrairement aux mesures de H_α, leur intensité étant très faible. Or comme nous le verrons dans l'étude de la dissociation de CH_4, la raie H_α a deux composantes, l'une étroite (0,3 Å), l'autre large (3 Å), et ces deux composantes évoluent en fonction de la quantité de CH_4 dans le gaz de décharge. Il serait donc nécessaire d'étudier plus finement H_β et H_α.

Dans le cas des mélanges Ar + H_2, nous observons que l'intensité du silicium reste constante. Cela tend à prouver que même si la cible s'hydrure à un moment donné, cela n'empêche pas la pulvérisation du Silicium. En revanche, le fait d'observer des ruptures de pente dans les intensités de H_α et SiH tend à montrer qu'à partir d'une certaine concentration en Hydrogène, les processus de dissociation de la molécule d'hydrogène changent. Ce changement ne se fait toutefois pas sentir sur l'intensité de la raie ArI (5496 Å).

.../...

VIII.5. - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DE CH

Nous avons étudié l'intensité d'émission de la transition $A^2\Delta$-$X^2\pi$ du CH. Les transitions $B^2\Sigma^-$-$A^2\Delta$ et $C^2\Sigma^+$-$A^2\Delta$ sont interdites, et la transition $D^2\pi$-$A^2\Delta$ se trouve vers 2800 Å donc inaccessible à notre mesure.

VIII.5.1. - Introduction

Le radical CH peut être produit à l'état excité $A^2\Delta$ par des collisions binaires. En effet, il y a plusieurs canaux d'excitation qui mettent en jeu soit des ions métastables d'Argon Ar^{+m} ($^4D_{7/2}$, $^4F_{9/2,7/2}$, $^2F_{7/2}$, $^2G_{9/2,7/2}$) [NORLEN, 73], soit des ions plusieurs fois chargés en particulier deux fois chargés [SUZUKI et al., 77].

La production de $A^2\Delta$ par cascade d'états supérieurs est peu probable car les transitions $B^2\Sigma^-$-$A^2\Delta$ et $C^2\Sigma^+$-$A^2\Delta$ sont interdites ; la transition $D^2\pi$-$A^2\Delta$ n'est pas reportée par certains auteurs [SUZUKI et al.,77] et les cascades à partir d'états d'énergie supérieure (E, F, etc...) n'ont pas été observées lors des mesures de la durée de vie du niveau $A^2\Delta$ produit par impact électronique sur CH_4 et C_2H_2 [FINK et al., 67, HESSER et al., 70]

VIII.5.2. - Dépouillement du spectre de rotation

Nous avons analysé le spectre de la transition $A^2\Delta$-$X^2\pi$, 0-0, 1-1, 2-2 aux alentours de 4300 Å. Nous avons bien résolu la branche R et séparé ses composantes en 2 bandes, la bande 0-0 et la bande 1-1. Nous avons utilisé pour cela les données de GERÖ, 41. Nous donnons sur les figures VIII.24, VIII.25, VIII.26 les spectres obtenus pour différentes conditions expérimentales ; respectivement 2, 5, 10 cc de CH_4 dans 10 cc d'Argon et une puissance cible de 6,3 W/cm^2. Les chiffres correspondant aux différentes raies sont les valeurs des J".

Nous avons estimé les températures rotationnelles en utilisant les branches R. Sur les figures VIII.27, VIII.28, VIII.29, nous avons

.../..

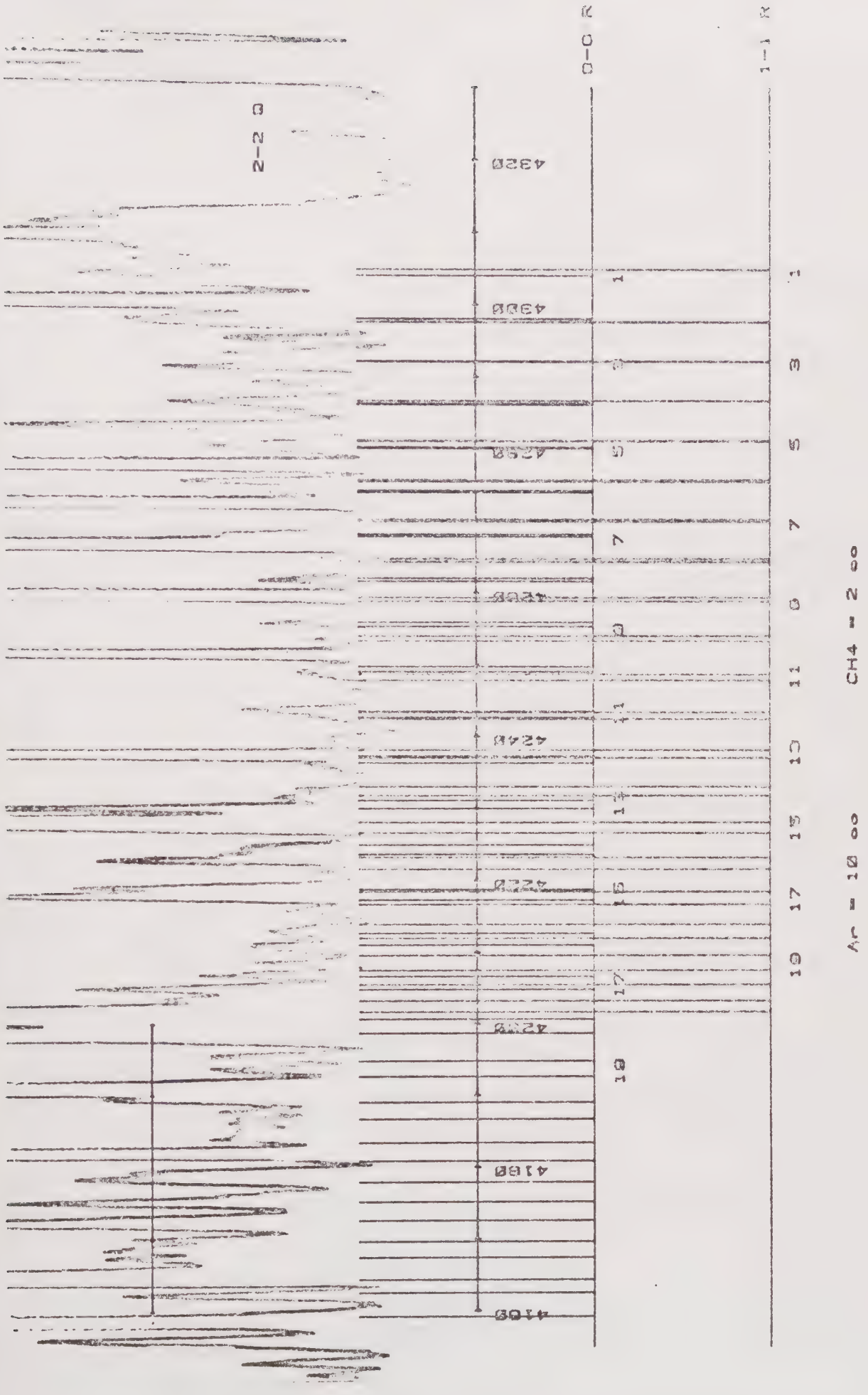


Fig. VIII.24 - Spectre de rotation de CH pour un mélange de 10 cc Ar + 2 cc CH_4

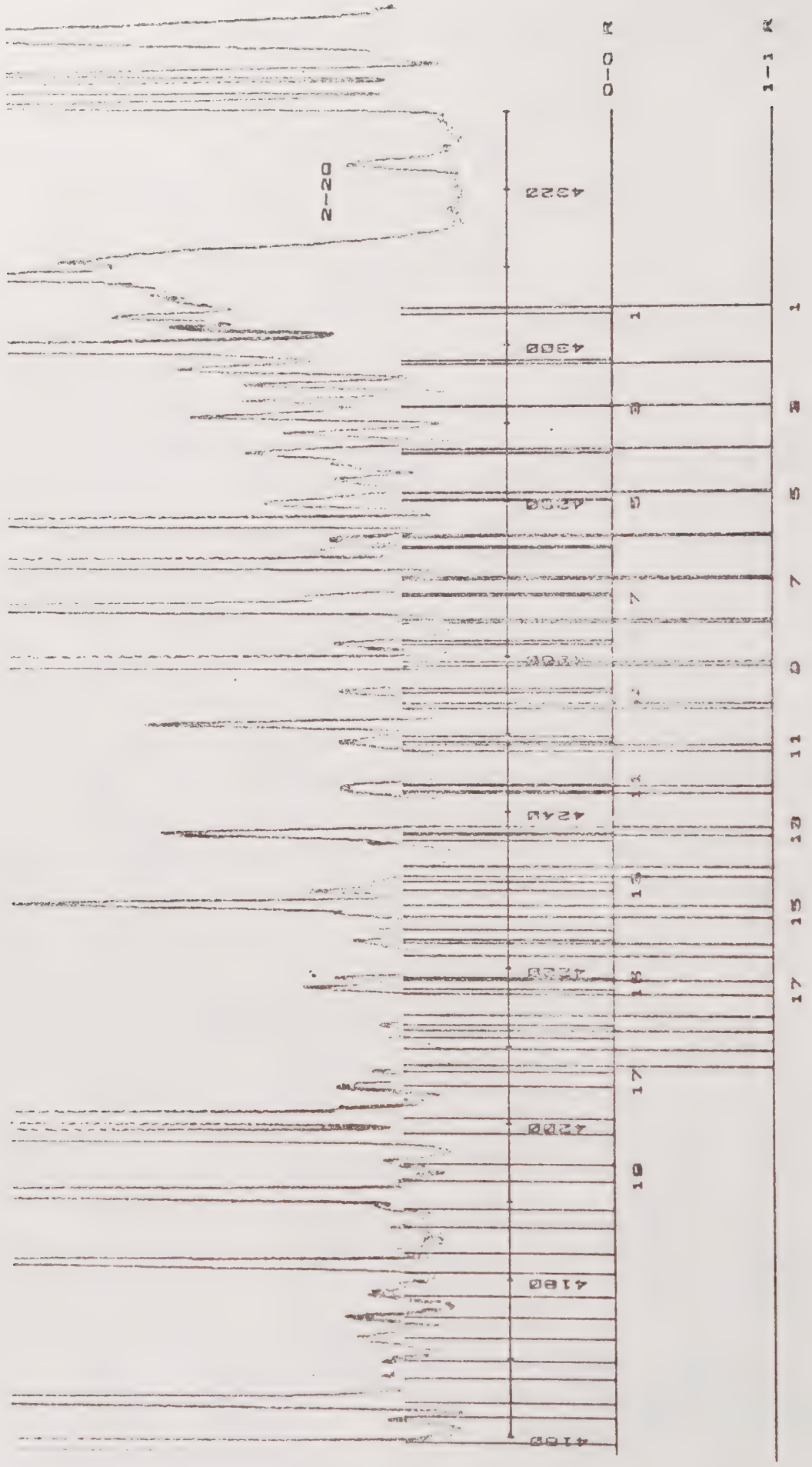


Fig. VIII.25 - Spectre de rotation de CH pour un mélange de 10 cc Ar + 5 cc CH_4

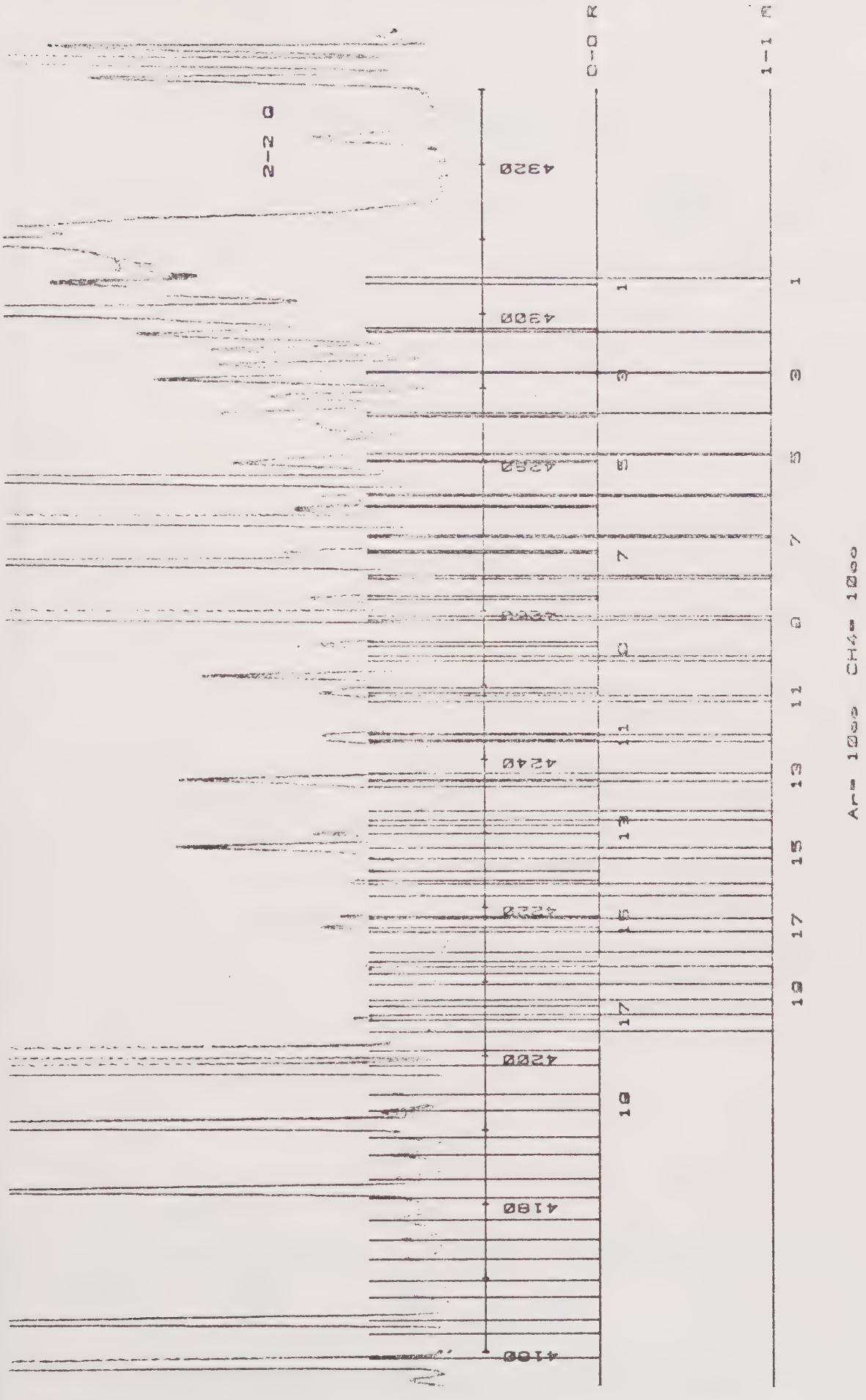


Fig. VIII.26 - Spectre de rotation de CH pour un mélange de 10 cc Ar + 2 cc CH_4

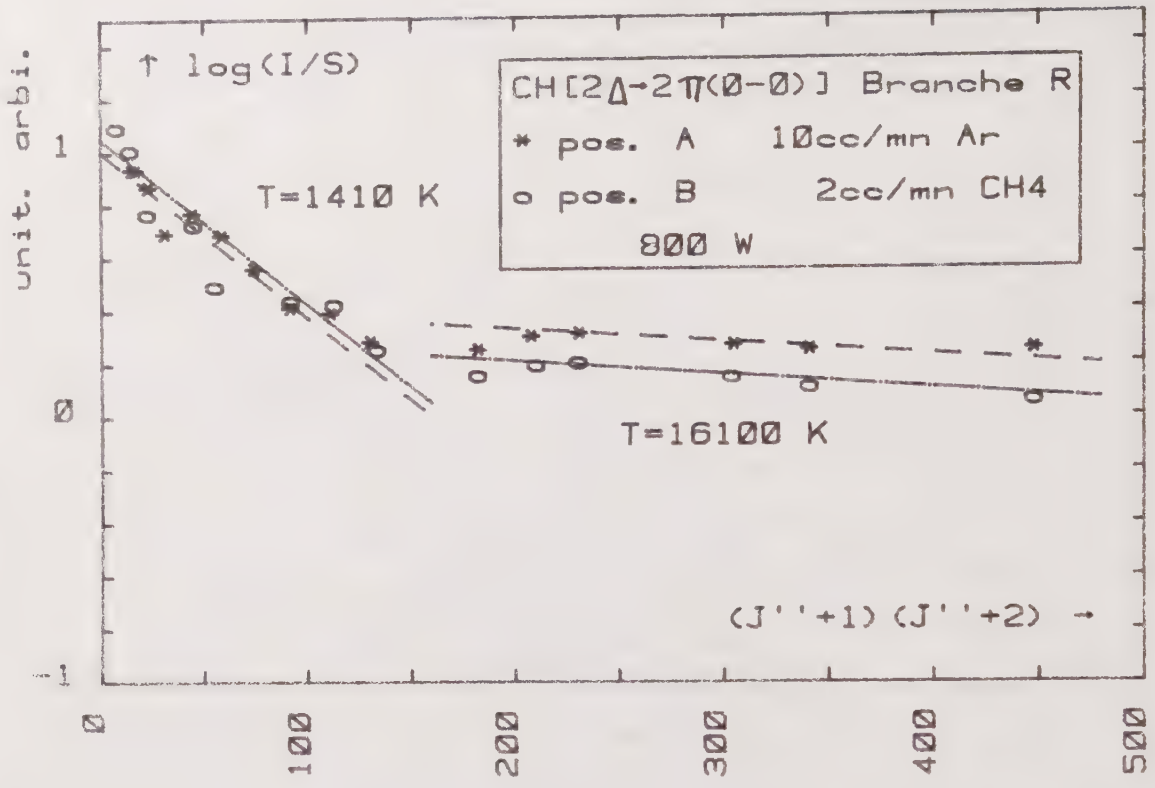


Fig. VIII.27 - Détermination de la température de rotation de CH(0-0) pour un mélange de 10 cc Ar + 2 cc CH_4

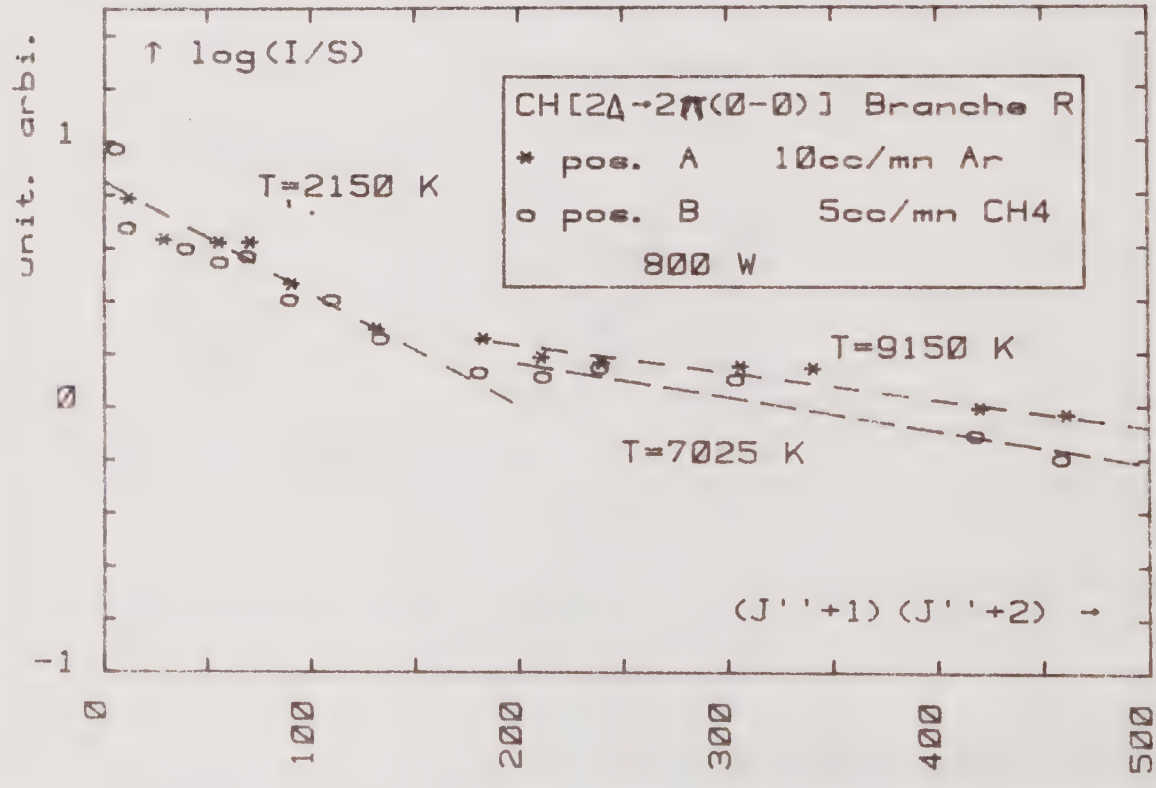


Fig. VIII.28 - Détermination de la température de rotation de CH(0-0) pour un mélange de 10 cc Ar + 5 cc CH_4

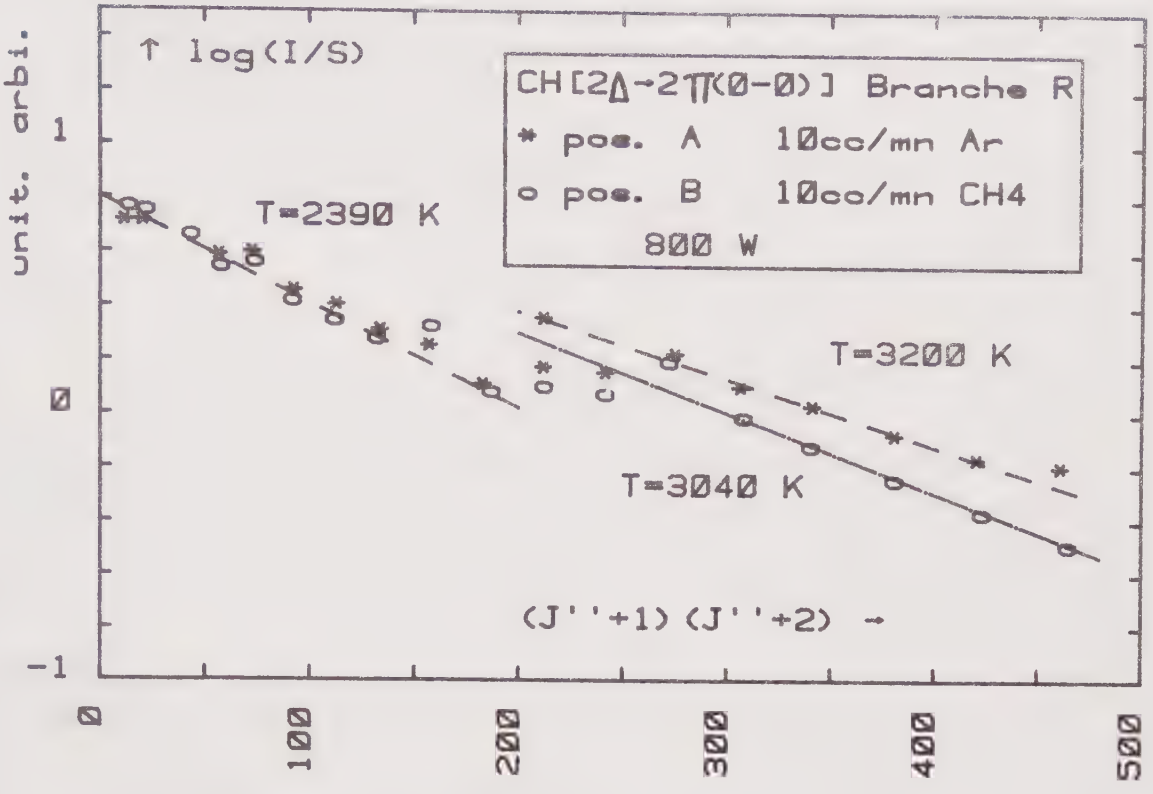


Fig. VIII.29 - Détermination de la température de rotation de CH(0-0) pour un mélange de 10 cc Ar + 10 cc CH_4

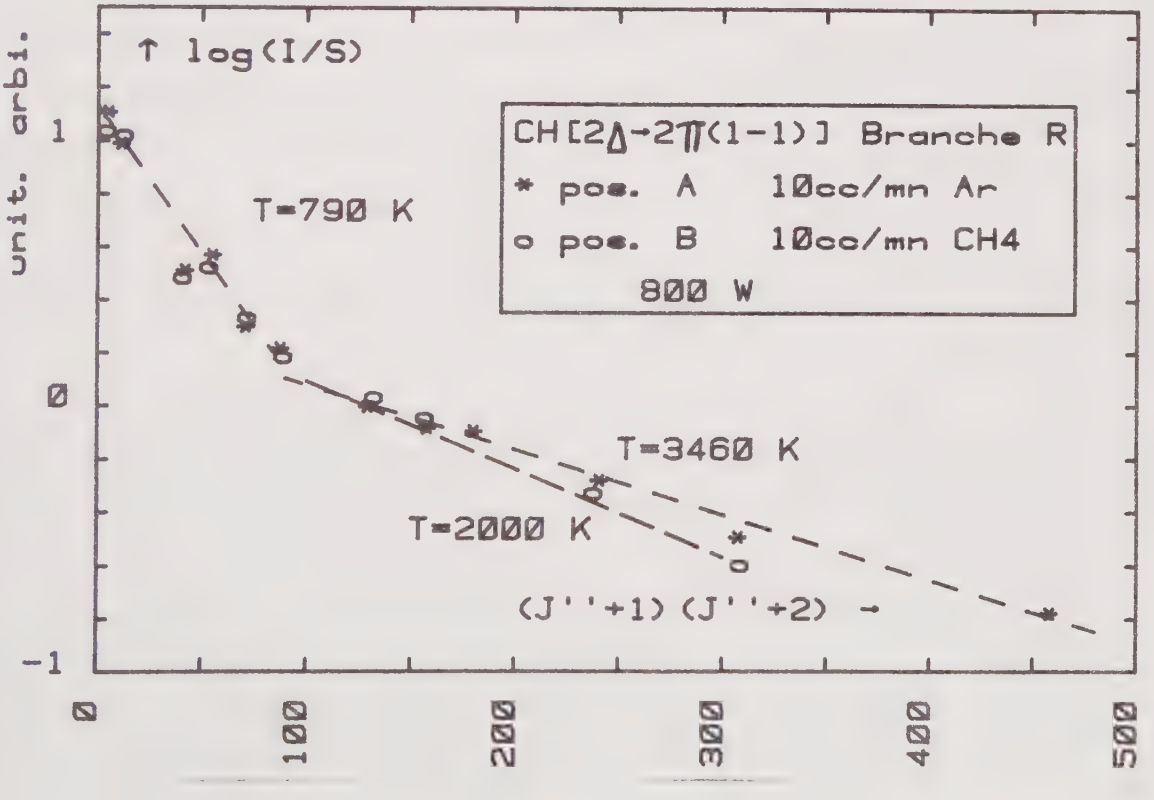


Fig. VIII.30 - Détermination de la température de rotation de CH(1-1) pour un mélange de 10 cc Ar + 10 cc CH_4

tracé la valeur de

$$I_{J'J"}/\nu^3 S_{J'J"} \qquad \text{en fonction de } (J"+1)(J"+2)$$

où ν est la fréquence des transitions correspondantes et $S_{J'J"}$ est la force de raie rotationnelle calculée par les formules de Hönl-London [HERZBERG, 50].

VIII.5.3. - Résultats

Nous pouvons observer que quelle que soit la quantité de CH_4 dans la décharge, il existe deux populations distinctes : nous observons en effet qu'à partir de J" = 12, la température de rotation est en général plus grande qu'en dessous de J" = 12.

Nous avons reporté ces températures en fonction de la quantité de CH_4 rajoutée au gaz de décharge sur la figure VIII.31.

Nous observons que plus la quantité de CH_4 augmente, plus les températures des deux populations se rapprochent.

Nous avons de la même façon tracé le diagramme de Boltzmann pour la branche R de la transition $^2\Delta - {}^2\pi(1-1)$. Nous observons des températures équivalentes pour J" > 10, mais plus faible (1000 K) pour J" < 10 (Figure VIII.30).

VIII.5.4. - Interprétation

Le fait que (quels que soient J" et la pression de CH_4), les températures de rotation soient très élevées peut être interprété par la la dissociation de CH_4.

Comme nous le verrons, cette dissociation se fait via des états super excités de la molécule (§ VIII.7.5). Ce processus n'a aucune raison de conduire à une température de rotation uniforme sur les J", et à toute probabilité de conduire à des températures élevées.

.../...

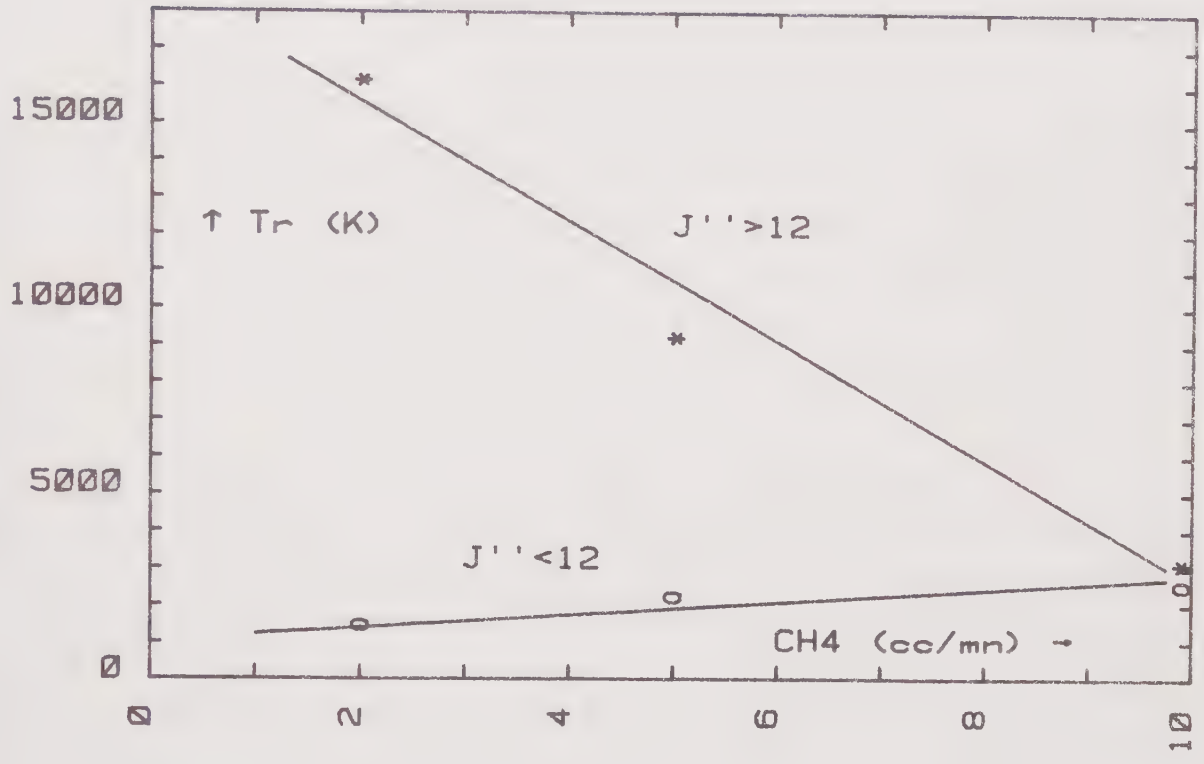


Fig. VIII.31 - Variation des différentes températures de rotation de CH(0-0) en fonction de la quantité de CH_4 rajoutée à 10 cc d'argon

On remarquera aussi que plus la concentration de CH_4 augmente, plus les deux températures rotationnelles se rapprochent, ce qui prouverait que l'on a bien une relaxation due aux collisions.

VIII.5.5. - Conclusions

On dispose bien avec les mesures de température rotationnelle d'un moyen de diagnostic permettant de déterminer un processus de réaction ou bien de le corroborer.

Dans notre cas, nous pensons avoir montré que les CH observés dans le plasma résultent de la dissociation de CH_4 super excité.

VIII.6. - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DE SiH

Nous avons étudié l'intensité d'émission de la transition $^2\Delta \rightarrow {}^2\pi$ du radical SiH. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à la branche Q_1 de la bande O-O. Cette branche a une allure bien caractéristique et nous pouvons la résoudre spectroscopiquement. C'est cette branche qui a été étudiée par l'équipe Physique des Milieux Ionisés de l'Ecole Polytechnique lors de l'étude du dépôt de a : Si-H par décomposition plasma de SiH_4 [DREVILLON et coll. 79, 80]. On trouvera ainsi une étude du spectre complet de la bande O-O par PERRIN et DELAFOSSE, 80, obtenu dans ces conditions expérimentales.

VIII.6.1. - Introduction

Ainsi que le faisait déjà remarquer ROCHESTER en 1936, la structure de la bande SiH est identique à celle rencontrée dans la bande CH (4300 Å). Elle se compose de 12 branches principales provenant du fait que le niveau supérieur est double ($^2\Delta_2 \frac{1}{2}$, $^2\Delta_1 \frac{1}{2}$) ainsi que le niveau inférieur ($^2\pi_1 \frac{1}{2}$, $^2\pi \frac{1}{2}$). Il existe donc deux types possibles de transition, chacune conduisant aux branches habituelles P, Q, R. Chaque branche est dédoublée par couplage spin orbite (ou dédoublement Λ), ce qui fait apparaître six branches satellites. Le dédoublement est plus faible que pour la bande 4300 Å de CH, nous n'avons pu l'observer que pour des valeurs de J élevées ($> 15\frac{1}{2}$).

.../...

Nous avons étudié la branche Q_1 correspondant aux transitions $^2\Delta_1 \frac{1}{2} \rightarrow {}^2\pi \frac{1}{2}$ avec $\Delta J = 0$.

VIII.6.2. - Dépouillement du spectre de rotation

Nous avons utilisé les données de DOUGLAS, 57, pour l'analyse de la bande.

Nous donnons sur la figure VIII.32 un spectre obtenu pour 10 cc Ar + 5 cc H_2 et une puissance cible de 6,3 W/cm^2 (800 W).

Nous avons estimé les températures rotationnelles en utilisant pour la force de raie les formules données par KOVACS, 69, et pour les termes quantiques de rotation (B_v') les valeurs données par KLYNNING et LINDGREN, 66.

VIII.6.3. - Résultats

En Ar + CH_4 nous n'avons pu dépouiller la bande que pour des faibles quantités de méthane. Nous avons représenté les résultats obtenus dans l'espace sombre et dans la lueur négative, sur la figure VIII.33.

En Ar + H_2 le signal est au moins cinq fois plus intense que dans le cas où nous ne pouvions précédemment pas faire de mesure. Les résultats sont représentés sur la figure VIII.34.

VIII.6.4. - Interprétation

En Ar + CH_4 nous avons trouvé des températures allant de 5800 K et 660 K, pour l'espace sombre, et 1600 K pour la lueur négative. Il semblerait qu'il existe comme pour CH deux températures de rotation, le groupe d'énergie élevée se thermalisant dans la lueur négative. Si le groupe d'énergie faible a environ la même température que dans le cas du CH (660-1600 K à comparer avec 1300-2400 K), le groupe d'énergie élevée possède une température plus faible que dans le cas du CH (5800 K à comparer avec 9100-16.100 K).

.../...

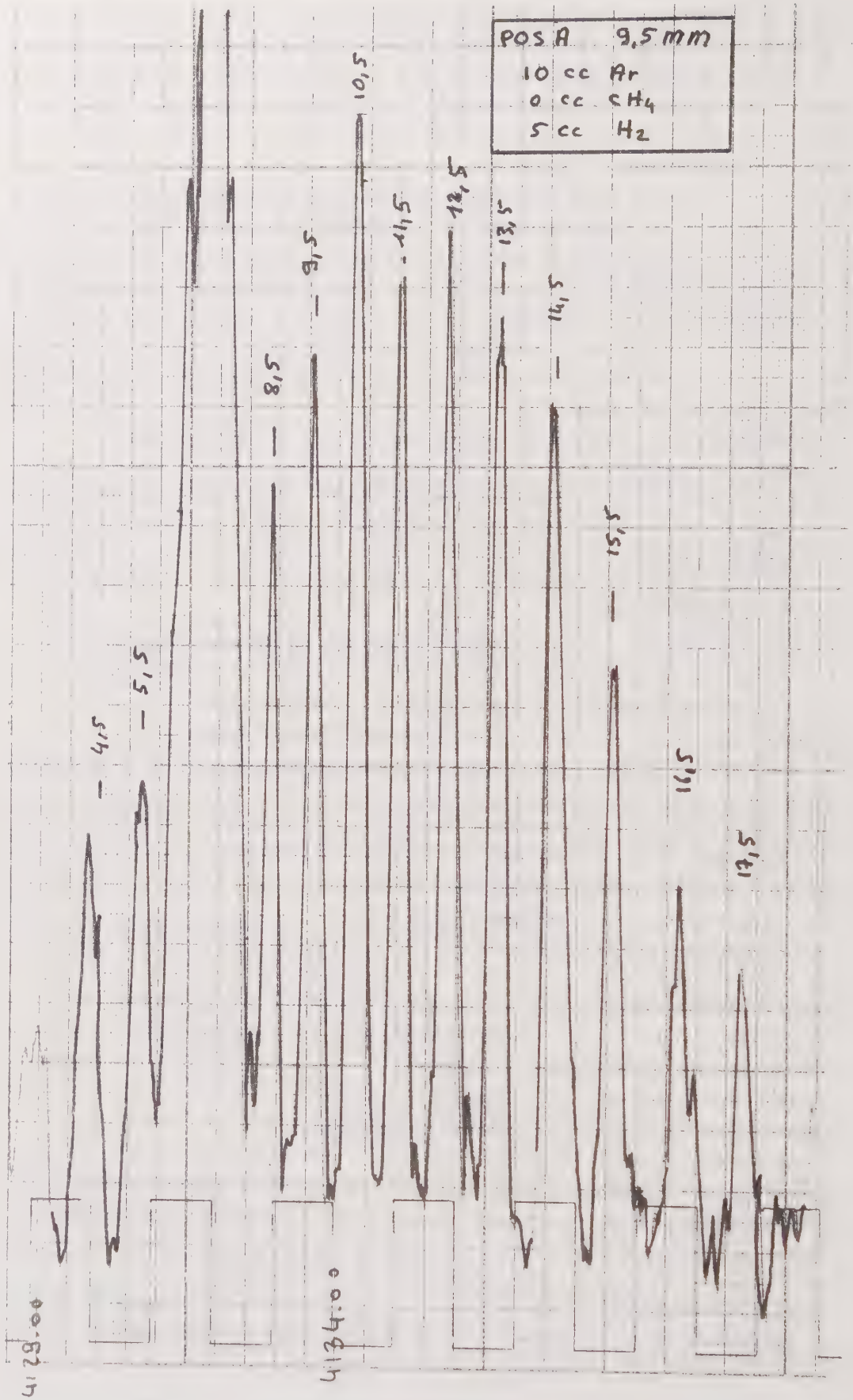


Fig. VIII.32 - Spectre de rotation de la branche Q_1 de la bande 0-0 de SiH

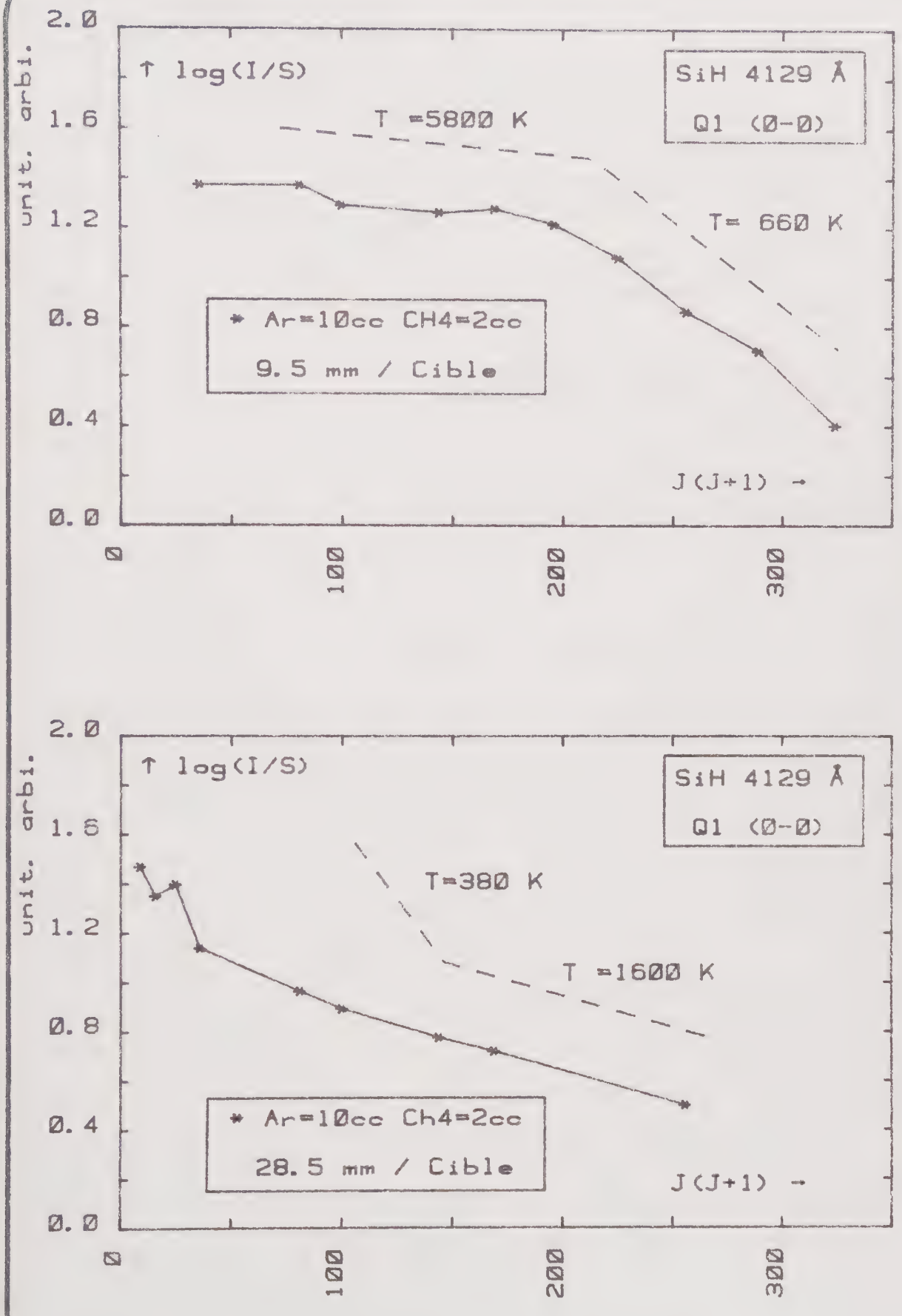


Fig. VIII.33 - Détermination de la température de rotation en Ar + CH_4

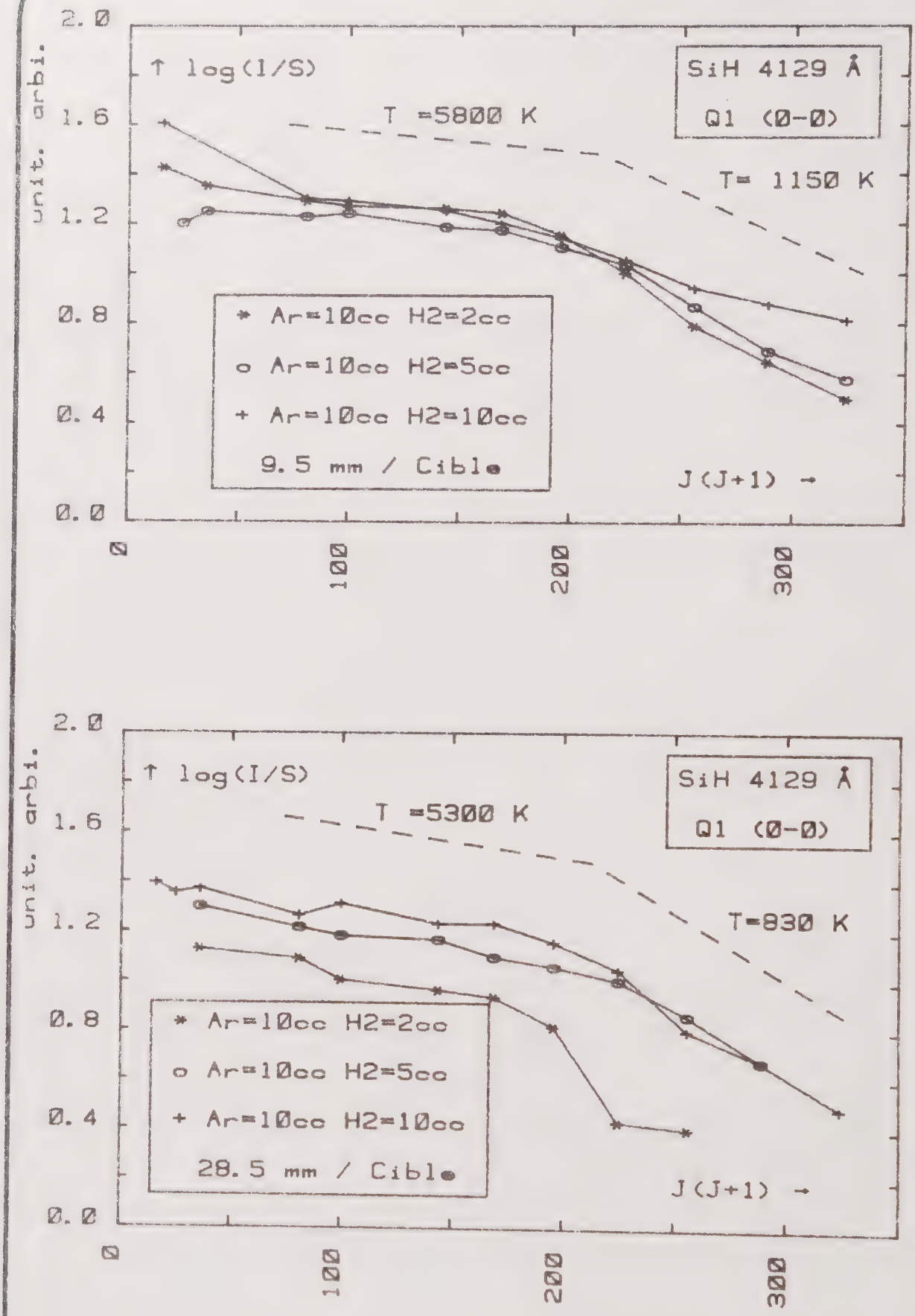


Fig. VIII.34 - Détermination de la température de rotation en Ar + H_2

Cela semble dénoter un processus de création des niveaux observés moins violent que dans le cas du CH. Nous avons vu que l'émission du CH résultait de la dissociation de CH_4 via des états super excités de la molécule qui se dissociait en émettant un radical CH. Ce radical peut avoir une grande énergie potentielle dans ses rotations. Les faibles possibilités de créer dans le gaz, des molécules SiH_4 qui se dissocieraient suivant un processus identique conduisent à penser que la création du radical SiH se fait par combinaison d'un atome de Si avec un atome d'Hydrogène et excitation du radical ainsi formé.

Néanmoins, le fait d'observer des températures de rotation élevées au voisinage de la cible permet de supposer qu'il existe des processus énergétiques pouvant être par exemple la création sur la cible d'une molécule SiH_4 (qui est volatile) suivie d'une dissociation par des états super excités conduisant à un radical SiH ayant des températures de rotation élevées, comme cela l'a été observé par SCHMITT, 82. Ou encore la création d'un radical SiH à partir d'un atome d'hydrogène et d'un atome de silicium rapide, suivie d'un transfert de l'énergie cinétique du Si vers les niveaux vibrationnels et rotationnels du radical ainsi formé.

En Ar + H_2, la température du groupe de faible énergie est aussi d'environ 1000 K et celle du groupe de forte énergie est aussi d'environ 5800 K. Les hypothèses et interprétations précédentes peuvent s'appliquer.

VIII.7. - ETUDE LA PRODUCTION D'HYDROGENE ATOMIQUE EN $Ar + CH_4$, $Ar + H_2$

VIII.7.1. - Introduction

Nous avons choisi d'étudier les raies d'hydrogène atomique pour savoir quels sont les mécanismes qui conduisent à sa formation ; pour cela nous avons étudié la structure de la raie H_α, à savoir si elle pouvait être regardée comme la somme de deux composantes, une composante large et une composante étroite. Nous verrons que c'est bien le cas. Nous avons alors étudié l'intensité des différentes composantes et leur largeur à mi-hauteur en fonction du débit de CH_4 rajouté au gaz de décharge.

VIII.7.2. - Méthode expérimentale

. Nous avons tout d'abord mesuré la largeur à mi-hauteur de la raie de l'ArI (5496 Å) pour certaines conditions expérimentales (en ce qui concerne la résolution du monochromateur, la vitesse de défilement en longueur d'onde, la largeur des fentes, etc...). Nous nous sommes arrêtés à une résolution de 4/100 d'angströms, qui présente un bon compromis dans l'étude qui va suivre entre la luminosité et la résolution.

. Nous avons mesuré le profil de la raie H_α pour deux positions définies précédemment à savoir la position A qui se situe à 9,5 mm de la cible, donc dans l'espace sombre et la position B qui est dans la lueur négative, à 28,5 mm de la cible.

. Nous avons décomposé la raie H_α en deux composantes en rentrant les courbes expérimentales dans un calculateur HP 9825 A et en déterminant par approximations successives quels étaient les couples de raies qui additionnées donnaient le profil expérimental, ces raies ayant des profils gaussiens.

Nous présentons sur la figure VIII.35 une courbe expérimentale étudiée de cette manière. Il s'agit d'une expérience réalisée à 800 W pour 10 cc/mn d'Argon, 3 cc/mn de CH_4. Nous voyons la courbe expérimentale et 3 courbes théoriques, la courbe du bas représente la composante étroite celle qui passe sur les ailes de la courbe expérimentale représente la

.../...

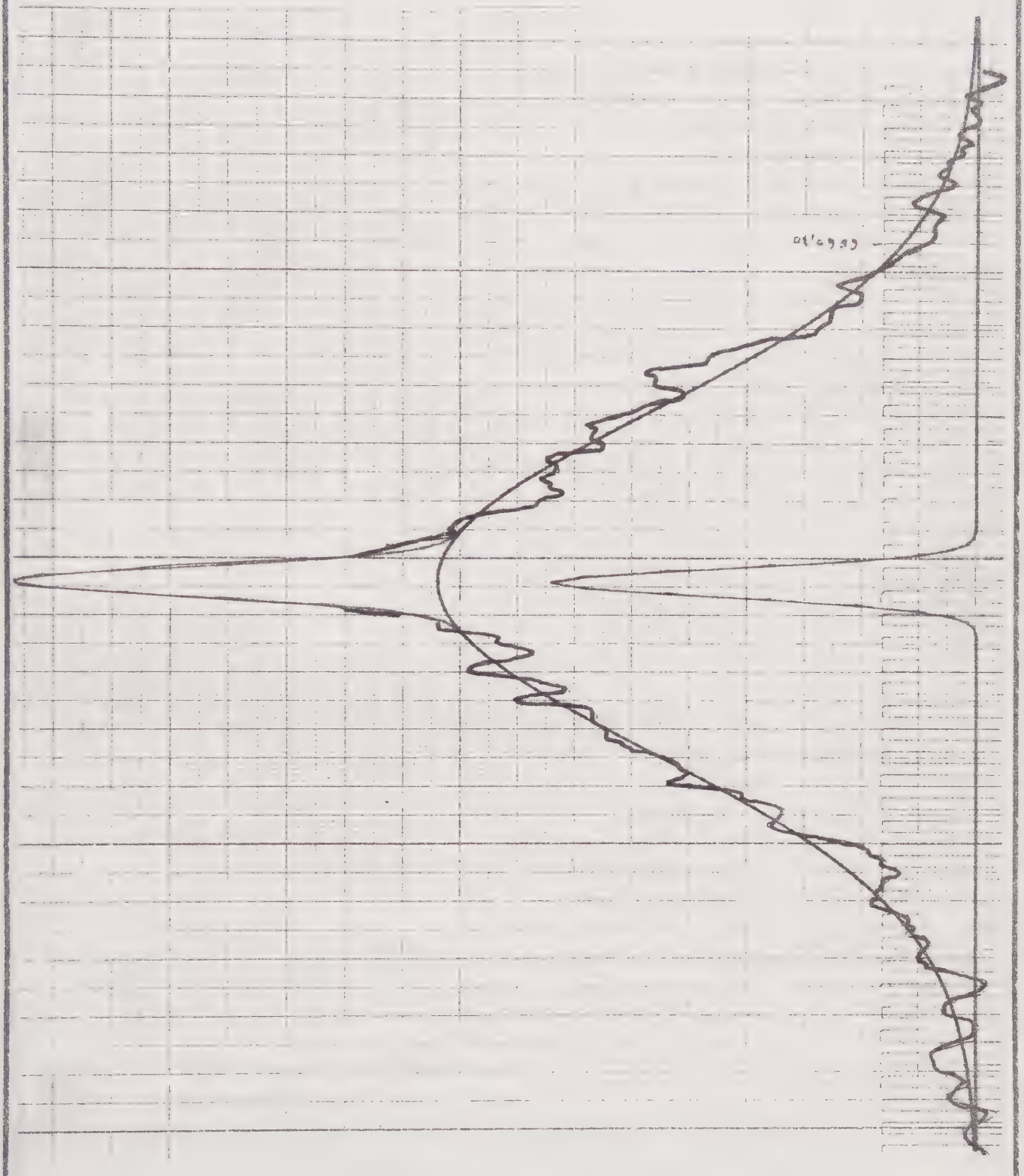


Fig. VIII.35 - Décomposition d'une courbe expérimentale de H_α en deux gaussiennes (ici pour 10 cc Ar + 3 cc CH_4)

composante large, enfin la somme des deux est effectuée. La succession de créneaux située vers le pied de la courbe représente le topage des 1/10 d'Å.

Une fois la meilleure détermination effectuée, le calculateur donne pour chaque composante, sa hauteur maximale, sa largeur à mi-hauteur et sa surface.

VIII.7.3. - Résultats obtenus en Ar + CH_4

Nous donnons sur la figure VIII.36 les résultats obtenus pour les hauteurs des composantes large et étroite et sur la figure VIII.37 les résultats obtenus sur les largeurs à mi-hauteur des deux composantes. Ceci pour deux puissances.

Nous observons que des discontinuités dans les pentes apparaissent uniquement pour la composante large que ce soit pour la hauteur de la composante ou sa largeur.

VIII.7.4. - Résultats obtenus en Ar + H_2

De la même façon que précédemment, nous avons fait figurer sur la figure VIII.38 les hauteurs des composantes large et étroite et sur la figure VIII.39 leur largeur respective. S'il y a des discontinuités dans les pentes (hauteur de la composante large), elles sont beaucoup moins marquées que dans le cas Ar + CH_4.

VIII.7.5. - Discussion sur les mécanismes de création des différentes composantes

La structure fine de H_α est connue aussi expérimentalement que théoriquement, les diverses composantes (3) sont séparées de 0,14 Å. L'effet STARK qui pourrait produire un élargissement se calcule si le champ électrique est connu, mais il conduirait à des largeurs de l'ordre de 1/100 Å. Les effets de pression sont ici totalement négligeables. La précision de nos mesures permet de dire que les profils observés ne sont pas de Lorentz ou même de Voigt, mais bien des profils gaussiens.

.../...

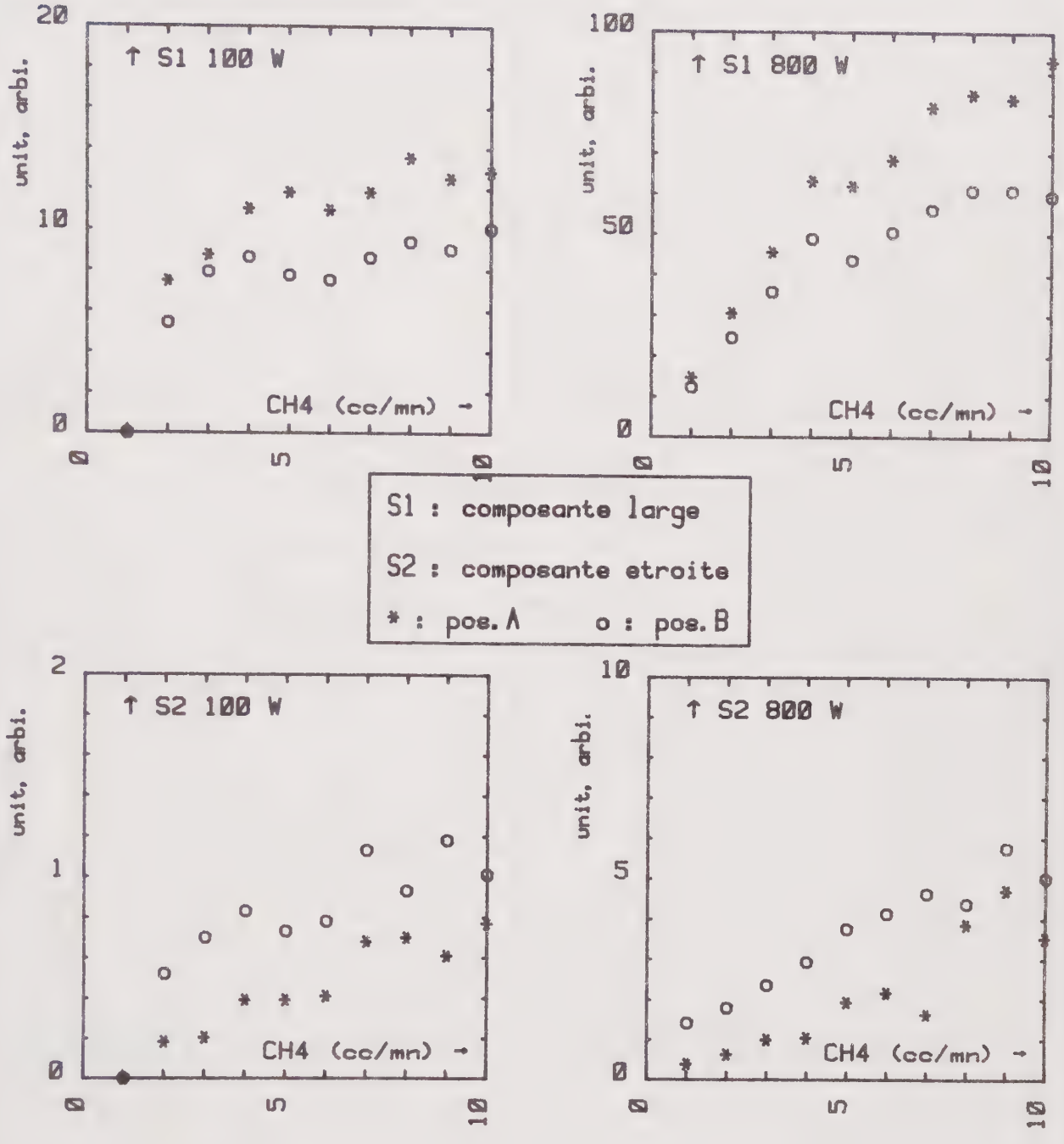


Fig. VIII.36 - Intensité des deux composantes de H_α pour deux puissances et deux positions (A = 9,5 mm, B = 28,5 mm) en mélange Ar + CH_4

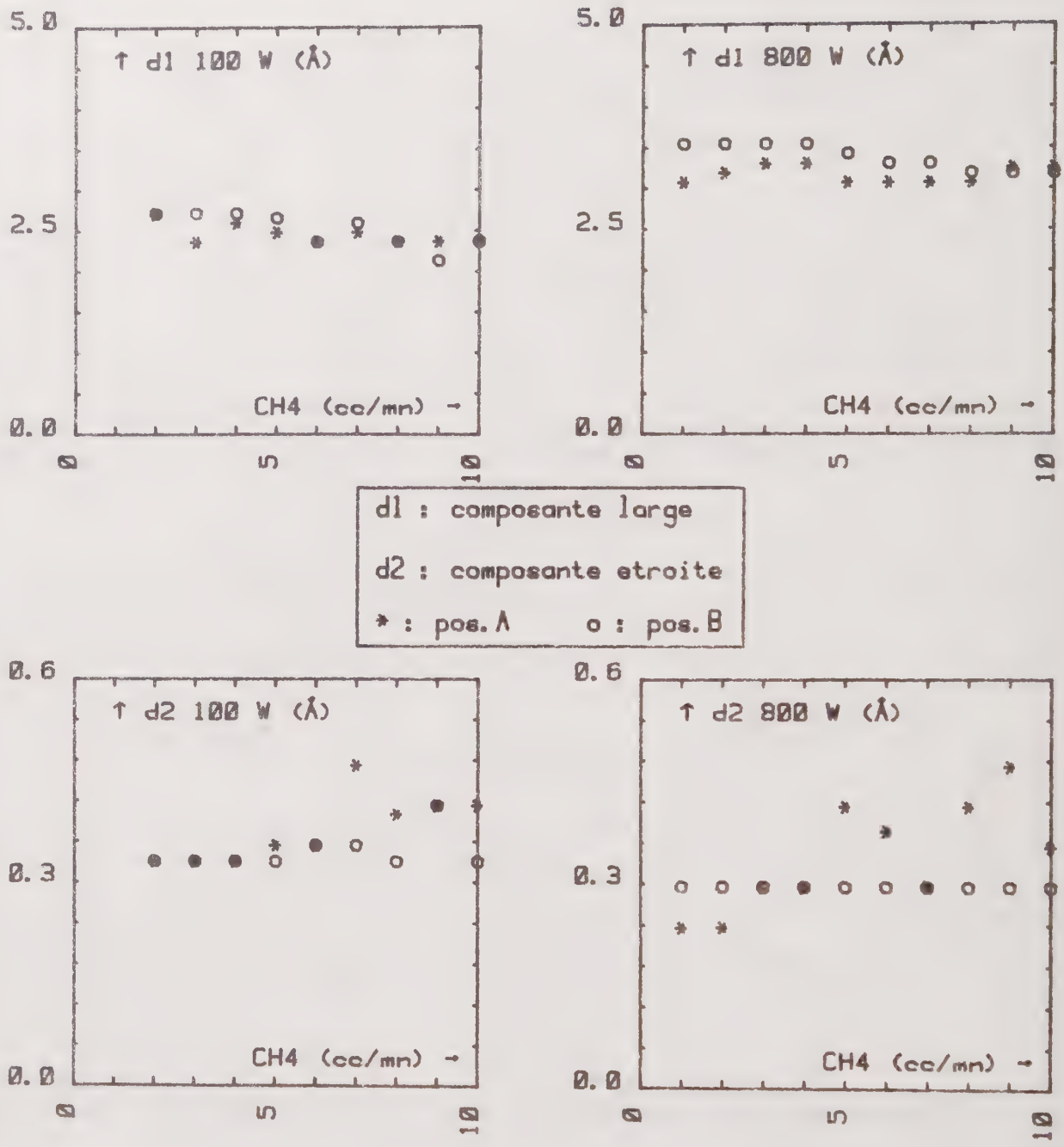


Fig. VIII.37 - Largeur à mi-hauteur des deux composantes de H_α, pour deux puissances et deux positions (A = 9,5 mm, B = 28,5 mm) en Ar + CH_4

(ces valeurs ne tiennent pas compte de la structure fine (0,14 Å). Pour en tenir compte, il convient de retirer 4/100 Å aux largeurs des deux composantes).

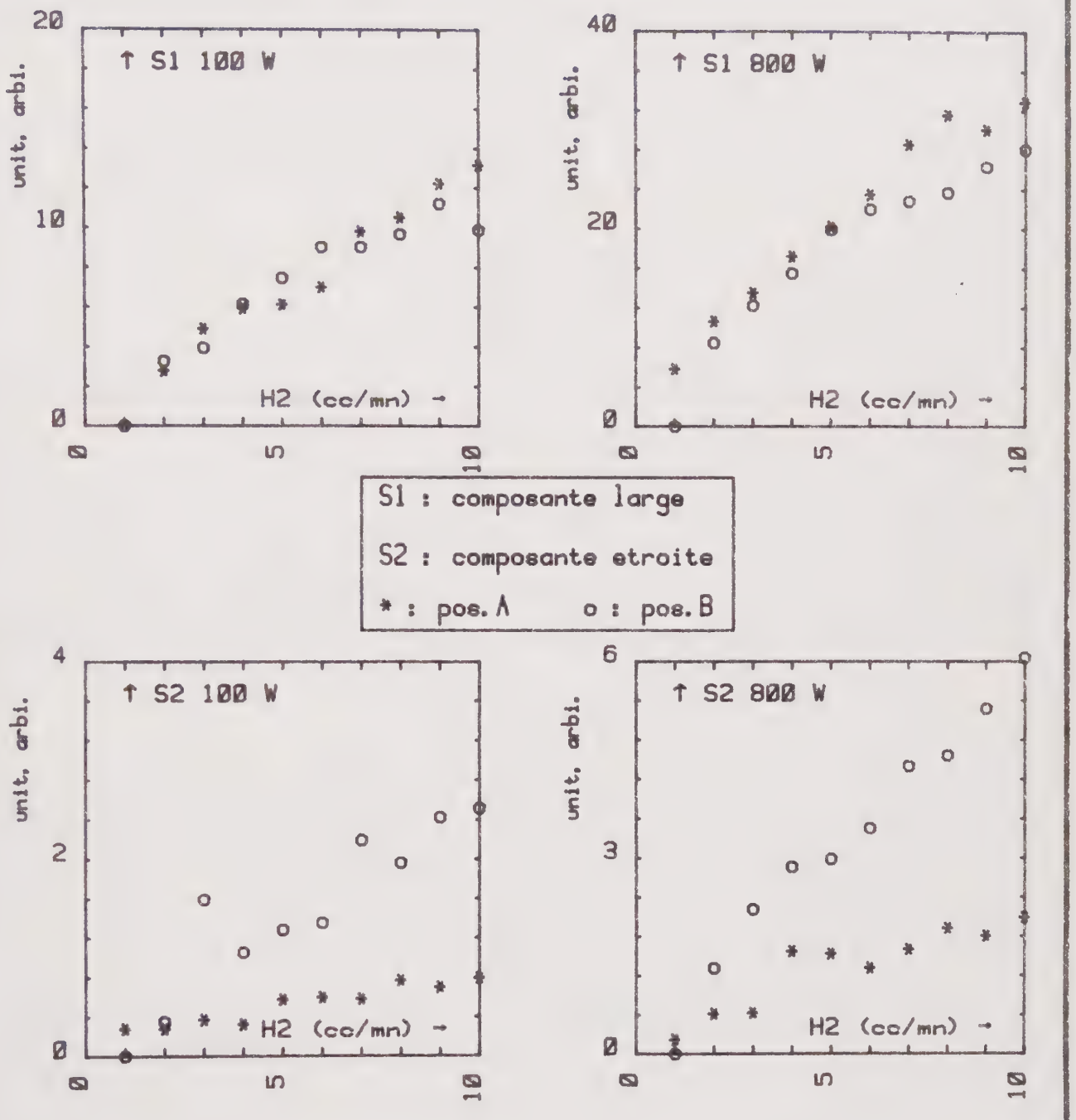


Fig. VIII.38 - Intensité des deux composantes de H_α pour deux puissances et deux positions (A = 9,5 mm, B = 28,5 mm) en Ar + H_2

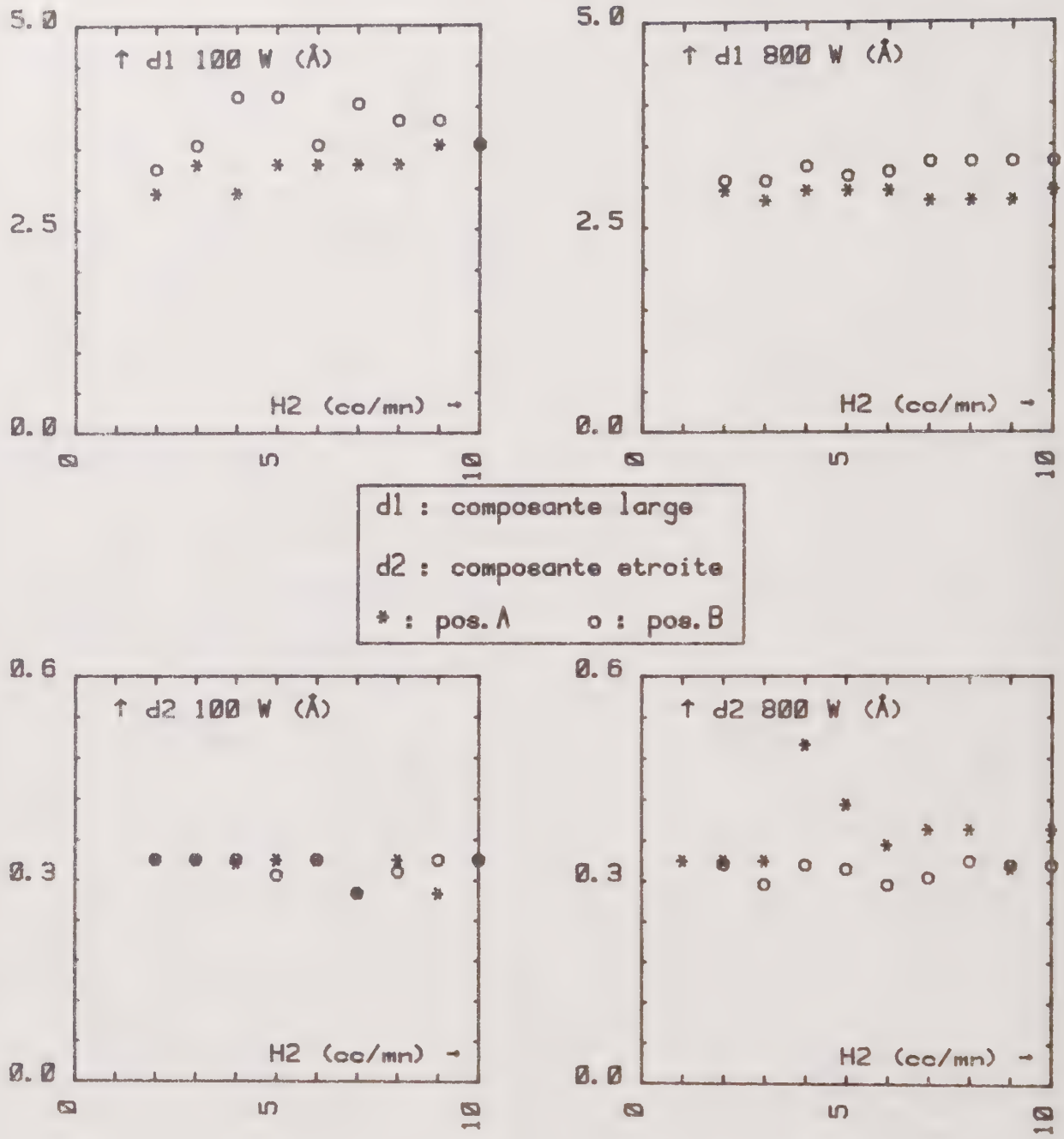


Fig. VIII.39 - Largeur à mi-hauteur des deux composantes de H_α, pour deux puissances et deux positions (A = 9,5 mm, B = 28,5 mm) en Ar + H_2

Nous supposons alors qu'ils sont dus à l'effet Doppler. Les énergies mises en jeu, quelques dizaines d'eV pour la composante large et quelques dixièmes d'eV pour la composante étroite, suggèrent un processus collisionnel. Ce processus peut être cinétique, transfert d'énergie cinétique par collision avec un atome (ou ion rapide), soit potentiel, résultant alors de la décomposition d'états de Rydberg très excités de la molécule.

Les largeurs nettement supérieures aux largeurs Doppler usuelles ont déjà été observées par BLACKETT et al., 25. Les premières mesures datent de 1976 par FREUND et al. qui ont observé pour H_2 sous impact électronique l'existence de deux composantes. Une composante étroite de largeur 0,3 Å et une composante large de largeur 1,5 Å lorsque l'énergie des électrons dépassait 25 eV. Les seuils en ce qui concerne l'énergie des électrons incidents, apparaissant ainsi pour la composante large, sont bien au-dessus du potentiel d'ionisation quelle que soit la molécule cible. La première étape pour la production d'hydrogène atomique est alors l'excitation de la molécule sur ce que l'on appelle un état super excité :

$$e(20 \text{ à } 500 \text{ eV}) + M \rightarrow M^{**} + e^-$$

Il y a plusieurs modes de désexcitation de cette molécule :

i/ autoionisation conduisant (le plus souvent) à un fragment ionisé excité.

$$M^{**} \rightarrow (M^+)^* + e^- \qquad \text{VIII.1}$$

ii/ conversion interne : conversion d'énergie électronique en énergie vibrationnelle

$$M^{**} \rightarrow M^* + E_{vib} \qquad \text{VIII.2}$$

iii/ dissociation ou prédissociation produisant des fragments atomiques ou moléculaires ou les deux

$$M^{**} \rightarrow A^* + B \text{ (B pouvant être un fragment moléculaire)} \qquad \text{VIII.3}$$

Les fragments issus de l'excitation dissociative de la molécule peuvent avoir différentes fonctions de distribution en énergie. Cela est particulièrement clair si on examine les surfaces de potentiel d'une molécule : Figure VIII.40.

.../...

Nous observons que la distribution en énergie des fragments correspondra à des faibles énergies ou à des fortes énergies suivant la correspondance des états supérieurs au fondamental. On obtient ainsi soit des fragments énergétiques, cas (a) de la figure VIII.40, soit des fragments de faible énergie, cas (b).

Si nous représentons l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes d'hydrogène distants de R pour V(R), alors l'énergie cinétique d'un atome résultant de la dissociation sera donnée par :

$$E_c = \frac{1}{2} [V(R) - V(\infty)]$$

(Le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait que l'énergie disponible est équi-répartie sur les fragments, la molécule H_2 étant homonucléaire).

On voit sur la figure VIII.40.a que les atomes rapides sont produits lorsque l'état final est un continuum de niveaux.

La probabilité de transition entre les deux états est donnée par ce que l'on appelle l'intégrale de recouvrement :

$$\int | \chi_o(R) \chi'(R) |^2 dR \qquad \text{VIII.4}$$

où $\chi_o(R)$ est la fonction d'onde de l'état fondamental $\chi\ ^1\Sigma^+_g$ et $\chi'(R)$ est la fonction d'onde de l'état final.

Examinons maintenant les courbes de potentiel relatives à H_2, Figure VIII.41 [KHAYRALLAY, 76] et Fig. VIII.42 [SHARP, 71].

L'origine des énergies est prise au niveau le plus bas de H_2 ($\chi^1\Sigma^+_g$, v = 0). Les courbes en tiretés sont quelques uns des états doublement excités, états importants pour la suite de la discussion [calculées par HAZI, 75], ce sont des états diabatiques répulsifs existant en plus des états adiabatiques répulsifs ($2p\sigma_u$, $n\ell\lambda$). Ces états sont en-dessous de l'état 2 pσu).

Lorsque l'énergie des électrons augmente, il est possible d'obtenir l'excitation de H_2 sur des états correspondant à H(1s) + H(nl) pour une distance internucléaire infinie. La dissociation directe de ces états devient possible dès que l'énergie de l'électron dépasse $18,076 - 13,598/n^2$ eV [SHARP, 71]. Lorsque l'énergie mise en jeu est

.../...

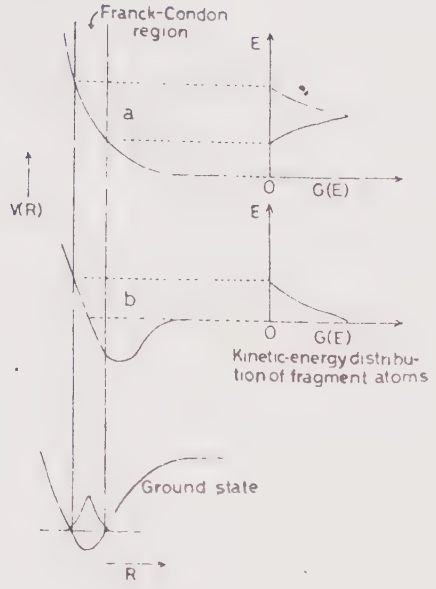


Fig. VIII.40 - Surfaces de potentiel. Processus de dissociation (d'après ITO et al., 76)

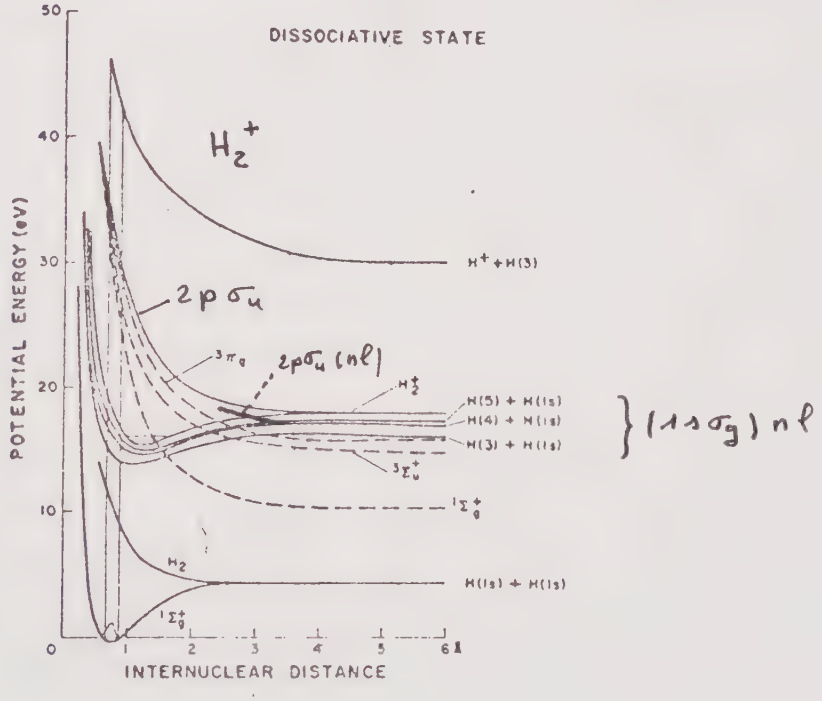
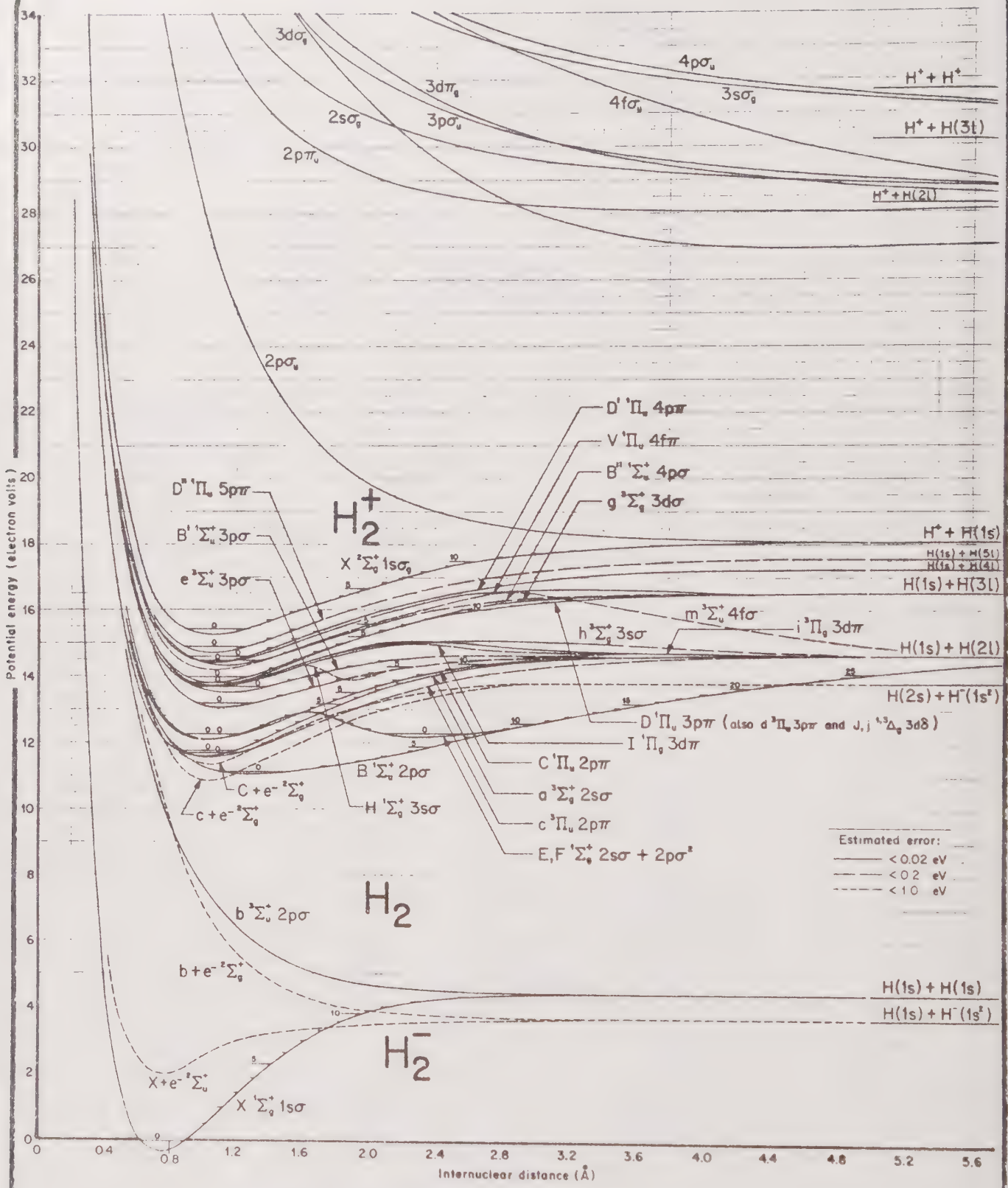


Fig. VIII.41 - Tiré de KHAYRALLAY, 76



Potential-Energy Curves for H_2^-, H_2, and H_2^+

In general $1s\sigma$ has been omitted from state designations in order to save space

Fig. VIII.42 - Tiré de SHARP, 71

beaucoup plus grande que l'énergie de dissociation, il y a création d'un électron de Rydberg. Cet électron est traité comme un "spectateur" orbitant autour de la molécule à grande distance. L'ion restant (le coeur) déterminant alors les processus de dissociation et les produits formés.

Dans un tel processus, si la molécule se dissocie, l'électron Rydberg peut être attiré sur le fragment ionique positif en tant qu'électron Rydberg orbitant autour de ce fragment, ou bien la molécule parent subit une ionisation dissociative. Avant de se dissocier, la structure électronique du coeur moléculaire correspond étroitement à celle de l'ion une fois chargé ; autrement dit les processus de dissociation sont déterminés par les courbes répulsives de l'ion plutôt que par celles de la molécule neutre. On remarquera aussi une forte corrélation entre les processus de dissociation Rydberg et les processus d'ionisation dissociative.

H_2 : composante étroite

D'après ITO 77, la composante étroite de $H^*(3)$ proviendrait de la dissociation directe d'états moléculaires vibrationnellement excités appartenant à la série de Rydberg convergeant vers le niveau $H_2^+(1\ s\sigma g)$. Cependant, BERRY (66) a montré théoriquement que ces états autoionisent par conversion de l'énergie interne de vibration en énergie électronique. De plus, d'après FREUD et al., 1976, le recouvrement des fonctions d'ondes correspondant à v = O pour H_2 avec la partie dissociative de l'état fondamental de H_2^+ est très faible.

Or si on suppose que le modèle d'un "coeur ionique" et d'un électron "spectateur" s'applique alors le terme de recouvrement avec les états de Rydberg convergeant vers H_2^+ doit être identique. En effet, la dissociation d'un état de Rydberg suivra une surface de potentiel parallèle et très proche de celle de l'ion moléculaire correspondant. Le processus de dissociation directe ne devra donc pas être très efficace.

En revanche, les processus pré-dissociatifs peuvent être importants. En effet, si on excite H_2 sur le niveau $(1\ s\sigma g)nl$ avec une énergie suffisante, lorsque les atomes se sépareront, ces niveaux croiseront, soit les

.../...

états diabatiques répulsifs doublement excités de H_2 ($^1\Sigma^+_g$, $^3\Sigma^+_u$, $^3\pi_g$), soit les états adiabatiques répulsifs $(2p\sigma_u)n'l$ avec $n' < n$, il y aura alors production de H^- + H et H(1s) + H(n'l) où $n' < n$. Un cas particulier se produit lorsque nl est un continuum d'états : alors la molécule H_2 se dissocie en $H_2^+(1s\sigma g)$, l'état fondamental de l'ion, plus un électron. Cependant, cet état ionique croise $^1\Sigma^+_g$ et une transition peut se produire par la recapture d'un électron par le proton sur n'importe lequel des états Rydberg dont les niveaux d'énergie croisent ou convergent vers $^1\Sigma^+_g$ [KHAYRALLAH, 76].

H_α : composante large

Lorsque l'énergie des électrons augmente encore, il est possible d'exciter les états diabatiques répulsifs doublement excités avec des seuils qui sont de 24,5 eV pour $^1\Sigma^+_g (2p\sigma_u)^2$, 26 eV pour $^3\Sigma^+_u$ $(2p\sigma_u, 2s\sigma g)$, 29 eV pour $^3\pi_g$ $(2p\sigma_u, 3d\pi g)$ [BOTTCHER, 74]. Ces états croisent toutes les courbes $(1s\sigma g)nl$ avec $n > 3$, mais se trouvent au dessous de la courbe adiabatique $(2p\sigma_u)nl$. D'après FREUD et al., 76 et KAYRALLAH, 76, c'est cet état qui participe principalement à la dissociation de H_2 et qui provoquerait l'élargissement Doppler de 1,5 Å qu'ils observent.

Lorsque l'énergie des électrons augmente encore, l'excitation vers l'état répulsif adiabatique $(2p\sigma_u)(nl)$ est possible au-dessus de 31 eV. Ces états se dissocient en H(1s) + H(nl) (à l'infini). La dissociation en un proton et un atome excité requiert 41,5 eV (l'énergie minimale nécessaire pour atteindre π_u 3s). Au-dessus de 47 eV, la dissociation conduit à deux protons.

H_α : Conclusion

A basse énergie, ce sont les processus de prédissociation qui dominent et qui sont responsables de la composante étroite ; à haute énergie, c'est l'excitation de H_2 $[^1\Sigma^+_g (2p\sigma_u)^2]$ (avec un seuil à 25 - 27 eV) suivie de la dissociation de H_2 qui est responsable de la composante large.

.../...

CH_4 : Composante large

Les auteurs ayant effectué des collisions entre électron et méthane observent uniquement une composante large dont la largeur croît avec l'énergie des électrons. ITO et al., 76, ont montré que si l'énergie cinétique des électrons était de l'ordre de 30 eV, alors la largeur à mi-hauteur de H_α était de 0,8 Å (2,5 eV) ; pour 100 eV, ils obtiennent 1,18 Å (5,5 eV).

FINN et al., 76, a mesuré précisément la production d'hydrogène dans des états de Rydberg de haute énergie [HR] et propose les deux réactions suivantes :

$$CH_4^{**} \rightarrow CH_3 + H^*(HR) \text{ avec } E_c(H_\alpha) < 2,5 \text{ eV} \qquad \text{VIII.5}$$

$$CH_4^{**} \rightarrow CH_2 + H + H^*(HR) \text{ avec } E_c(H_\alpha) > 4 \text{ eV} \qquad \text{VIII.6}$$

$$\rightarrow C + H_2 + H + H^*(HR)$$

Cela étant les deux précurseurs des deux sortes de $H^*(HR)$ proviennent de deux séries de Rydberg convergent vers deux états ioniques de CH_4^+ différents.

CH_4 : composante étroite

Le fait que nous observions une composante étroite peut correspondre à une thermalisation des atomes H rapides, ensuite excités par les électrons ou bien à une dissociation de CH_4 conduisant à H_2 qui est ensuite excité suivant les mécanismes étudiés précédemment.

CH_4 : Conclusion

Au vu des largeurs mesurées et de la présence très nette de deux composantes dans la raie H_α, il apparaît que la dissociation du méthane conduit à H_2 et que celui-ci se trouve excité sur des états de Rydberg avant de se dissocier à son tour pour donner un atome lent (0,3 - 0,4 eV) et un atome rapide (35 eV) ; l'atome rapide ainsi formé étant d'ailleurs indiscernable de celui formé lors de la dissociation de CH_4 [processus (VIII.6)].

.../...

VIII.7.6. - Discussion sur les intensités et largeurs des différentes composantes

On remarquera tout d'abord la constance remarquable de la largeur à mi-hauteur ($\frac{1}{2}$ δ = 0,15 Å) quelle que soit la quantité de gaz, sa nature, la puissance utilisée. Cette composante est donc bien due à la dissociation de H_2 uniquement.

On remarquera aussi qu'à paramètres externes fixés (pression, puissance), la surface de la composante étroite est la même en H_2 qu'en CH_4. Le nombre d'atomes lents (0,2 eV) est donc identique dans les deux cas.

Pour ce qui est de la composante large, on remarquera que sa largeur reste la même quelle que soit la puissance en Ar + H_2. Le processus qui la crée est donc unique, il a été décrit précédemment (excitation d'états diabatiques répulsifs). En revanche, en Ar + CH_4, cette largeur croît lorsque la puissance augmente, donc lorsque la tension cible et l'énergie des électrons augmentent, ce qui est conforme aux processus de création décrits plus haut, à savoir excitation successive de deux états de Rydberg de la molécule convergeant vers deux états ioniques différents de CH_4^+.

La surface de la composante large est plus importante en Ar + CH_4 qu'en Ar + H_2 à paramètres externes fixés, cela signifie qu'en Ar + CH_4 le nombre d'atomes rapides (35 eV) est plus grand qu'en Ar + H_2.

VII.7.7. - Discussion sur l'évolution des hauteurs et des largeurs des différentes composantes en fonction de la distance à la cible

Nous avons reporté sur la figure VIII.43 les évolutions des différents paramètres pour deux positions dans le plasma. On remarquera en particulier que les proportions relatives des deux composantes s'inversent pour les deux positions : près de la cible, quels que soient le gaz et la puissance, la composante large est plus intense que la composante étroite. Or près de celle-ci l'énergie des électrons est très importante. Près du substrat, dans la lueur négative, les électrons ont tendance à se

.../...

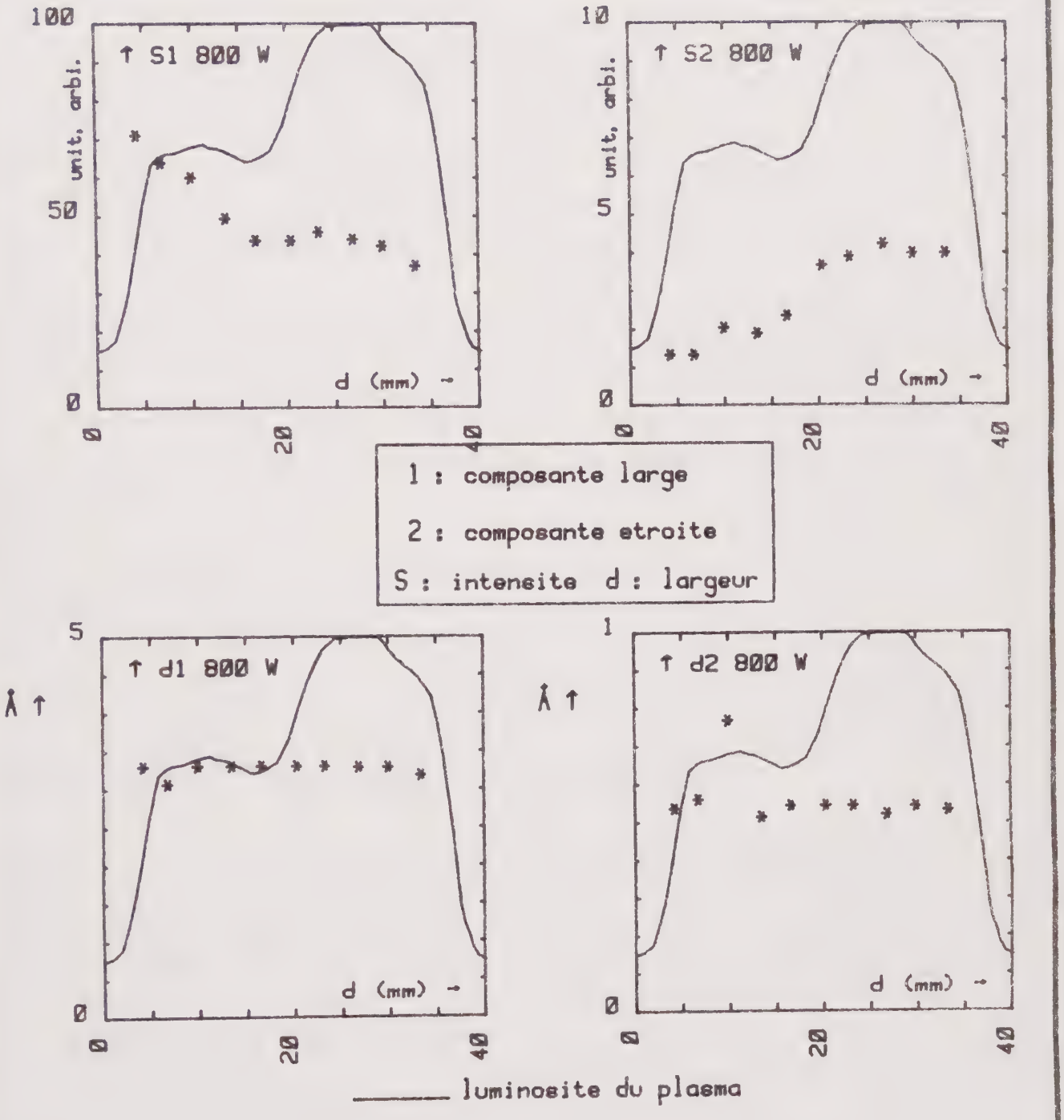


Fig. VIII.43 - Variation des deux composantes de H_α en fonction de la distance à la cible pour 10 cc Ar + 4 cc CH_4

thermaliser avec les neutres et sont donc moins énergétiques. Il est donc normal que nous observions ces phénomènes. Nous allons cependant essayer de cerner mieux le phénomène.

A/ Mise en forme du problème

Soit un modèle dans lequel la composante large serait créée par une classe unique d'électrons appelés électrons rapides et dont le l.p.m de collision avec une molécule serait λ_1 et la composante étroite par une classe unique d'électrons lents avec un l.p.m λ_2.

La probabilité $P_1(x)dx$ d'observer un électron rapide faisant une collision en x à dx près sera si $P(x) = e^{-\frac{x}{\lambda}}$ est la fonction de répartition de la loi de probabilité :

$$P_1(x)\,dx = \frac{1}{\lambda_1}\, e^{-\frac{x}{\lambda_1}} \qquad \text{VIII.7}$$

La probabilité d'observer un électron lent entre x et x + dx sera égale à la probabilité qu'un électron rapide ait fait une collision entre x' et x' + dx', multipliée par la probabilité que le libre parcours de l'électron lent ainsi créé soit x - x' à dx près ; soit donc

$$P_2(x)\,dx\,dx' = \frac{1}{\lambda_1}\, e^{-\frac{x'}{\lambda_1}}\,dx' \times \frac{1}{\lambda_2}\, e^{-\frac{x-x'}{\lambda_2}}\,dx \qquad \text{VIII.8}$$

Soit encore en intégrant sur tous les x' possibles :

$$P_2(x)\,dx = \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2} \cdot \int_0^x e^{-\frac{x'}{\lambda_1}}\, e^{+\frac{x'-x}{\lambda_2}}\,dx' \qquad \text{VIII.9}$$

on obtient tous calculs faits :

$$P_2(x) = \frac{e^{-\frac{x}{\lambda_2}}}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot \left[1 - e^{-x\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)}\right] \qquad \text{VIII.10}$$

Nous avons alors cherché si les courbes expérimentales des intensités des composantes larges et étroites pouvaient être décrites par ces deux équations VIII.7 et VIII.10.

.../..

Nous avons représenté sur la figure VIII.44 les résultats des calculs effectués pour un mélange Ar + 4 cc de CH_4.

Nous remarquons que malgré les grandes simplifications du problème, les évolutions des courbes issues du modèle s'accordent bien avec l'expérience.

B/ Conclusion

Les résultats obtenus expérimentalement s'accordent bien avec les mécanismes fondamentaux trouvés dans la littérature pour ce qui concerne la dissociation de CH_4 ou de H_2 par impact électronique. Nous avons de plus remarqué que dans le cas du CH_4, la quantité d'hydrogène moléculaire produit était importante dans notre cas d'un plasma de pulvérisation.

VIII.8 - Conclusions

Nous avons commencé ce chapitre par une étude des propriétés des couches, puis nous avons étudié le plasma. La corrélation entre ces deux parties reste encore à faire.

Nous avons observé aussi bien en Ar + CH_4 qu'en Ar + H_2 qu'il existait des limites aux pressions partielles de gaz réactifs de part et d'autre desquelles les grandeurs mesurées variaient différemment, que ce soit les caractéristiques électriques ou les intensités lumineuses émises par les atomes, les molécules, les radicaux. Nous avons ainsi trouvé un phénomène identique dans son principe à celui observé en Ar + O_2 ; à savoir, l'interaction du plasma avec ses limites physiques et en particulier avec sa cathode.

Nous avons ainsi étudié la dissociation des molécules et proposé des mécanismes de création des radicaux ou des atomes résultants. Les mécanismes ont été approfondis surtout en ce qui concerne l'hydrogène, mais nous avons pu aborder les mécanismes de création des radicaux CH et SiH.

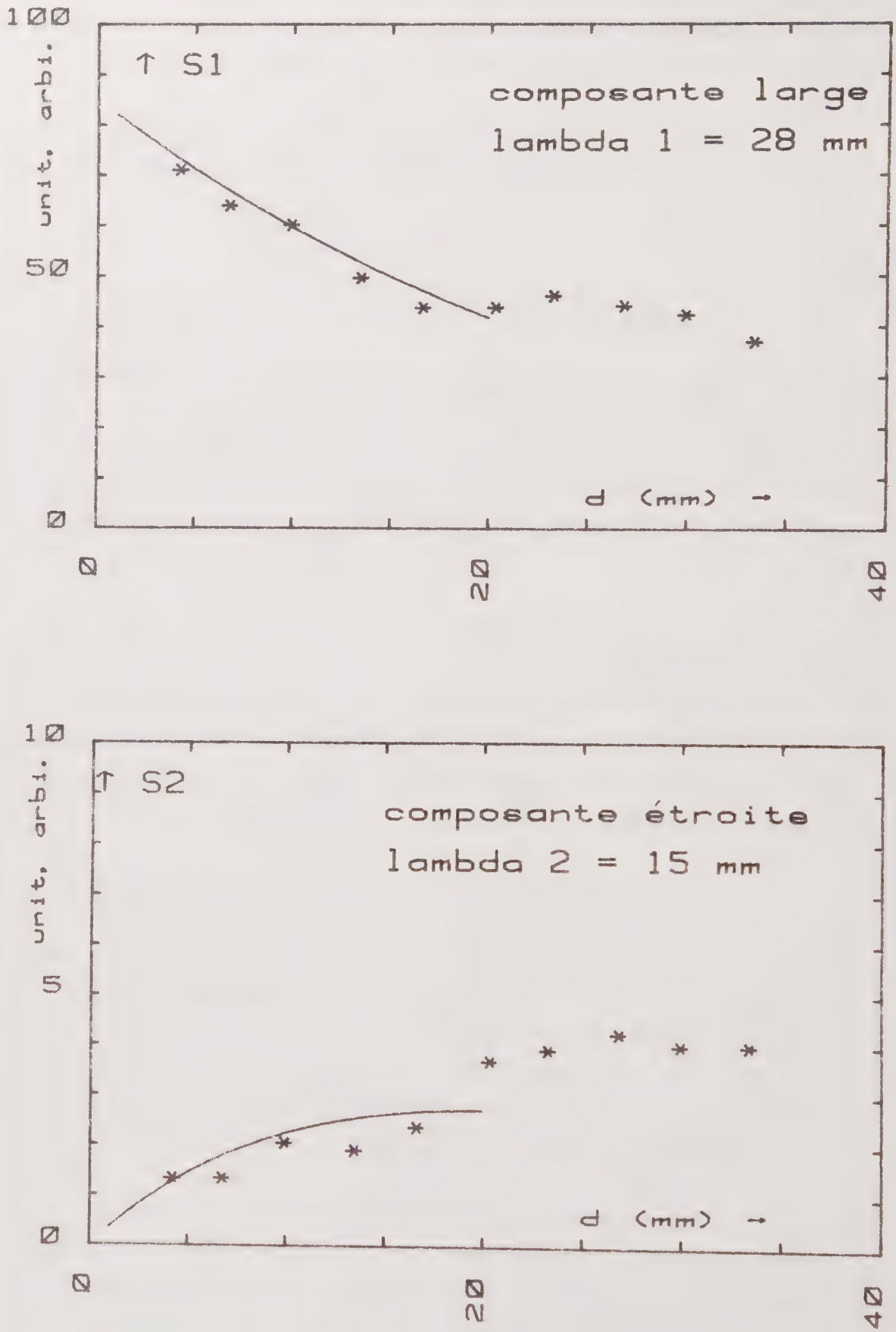


Fig. VIII.44 - Comparaison entre la théorie et l'expérience pour l'interprétation de l'évolution des deux composantes de H_α en fonction de la distance à la cible

Si nous voulons élargir notre angle de vision aux dimensions du réel, il nous fait reconnaître qu'il existe non pas une façon d'utiliser les découvertes scientifiques, mais deux, qui sont antinomiques. Il y a un usage de la découverte qui conduit à la spécialisation des tâches, à l'institutionnalisation des valeurs, à la centralisation du pouvoir. L'homme devient l'accessoire de la méga-machine, un rouage de la bureaucratie. Mais il existe une seconde façon de faire fructifier l'invention, qui accroît le pouvoir et le savoir de chacun, lui permet d'exercer sa créativité, à seule charge de ne pas empiéter sur ce même pouvoir chez autrui.

Yvan ILLICH
(La convivialité)

CONCLUSIONS

Dans ce travail nous avons essayé de réaliser une étude aussi complète que possible de la pulvérisation cathodique réactive, en essayant d'en dégager les principes généraux.

Nous avons tout d'abord étudié la décharge d'un point de vue strictement électrique afin de comprendre ce qui permet l'apparition d'une chute de potentiel sur l'électrode qui sert de cible et conduit à la pulvérisation de celle-ci.

Puis, nous nous sommes attachés à étudier les phénomènes qui se déroulent au voisinage de cette électrode. Tout d'abord, nous avons recherché l'énergie des ions qui bombardent la cible, puis nous avons décrit les phénomènes qui se déroulent à l'intérieur de celle-ci et qui conduisent à l'éjection des atomes de sa surface. Cela nous a ensuite permis de décrire quantitativement le mouvement des particules pulvérisées dans le plasma.

Nous avons alors essayé d'étudier le plasma avec des sondes radiofréquences. Si nous avons pu obtenir les valeurs moyennes des températures et densités électroniques, le principal résultat de cette étude a été de démontrer que ces mesures ne sont pas très pertinentes ce qui nous a conduits à mettre en oeuvre la spectroscopie optique comme moyen de diagnostic.

Nous avons étudié deux configurations de pulvérisation réactive. La première consiste en la pulvérisation d'une cible de silicium en atmosphère d'argon et d'oxygène. La deuxième configuration est la pulvérisation d'une cible de silicium en atmosphère d'argon et de méthane ou d'argon et d'hydrogène.

.../...

Ces études nous ont permis de trouver un mécanisme général à la pulvérisation réactive, à savoir l'existence sur la cible d'une compétition entre sa vitesse d'érosion et sa vitesse de réaction avec le gaz réactif. Suivant le résultat de cette compétition, la nature de la couche mince obtenue change. Le bilan global est que la couche obtenue a la même nature que la cible à un instant donné. Mais il ne faut pas croire qu'il y a transfert de matière entre la cible et le substrat. La couche mince résulte de l'interaction de la surface du substrat avec le plasma, plasma qui dépend étroitement de la nature de la surface de la cible, telle est plutôt la relation qui lie la couche mince à la cible.

Cette relation fait intervenir un certain nombre d'espèces atomiques ou radicalaires ou encore moléculaires, nous avons pu l'étudier en détail dans les mélanges argon-oxygène où les processus réactionnels en volume ou en surface ont pu être décrits précisément.

Nous avons pu ainsi étudier l'influence des atomes métastables d'argon sur la dissociation de l'oxygène, puis grâce à une analyse cinétique des réactions mises en jeu, nous avons déterminé le rôle de l'oxygène atomique dans la croissance de la couche mince ainsi que le rôle des surfaces limitant le plasma.

Sans déterminer leur fonction dans la croissance de la couche, nous avons pu interpréter quantitativement le comportement des atomes de silicium neutres et ionisés dans le plasma.

Nous avons été beaucoup moins précis dans la description des processus intervenant en argon-méthane et argon-hydrogène, mais néanmoins nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de réactions qui s'y déroulent.

En particulier, nous avons pu montrer que la création d'hydrogène atomique passe par la formation de molécules de méthane ou d'hydrogène super excitées et conduit à des atomes possédant une importante énergie cinétique.

.../...

La pulvérisation cathodique se trouve à l'intersection d'un grand nombre de domaines de la physique et de la chimie, nous en avons étudié quelques aspects, mais beaucoup reste encore à faire.

Je conteste la validité, et conséquemment les résultats d'une raison cultivée par tout procédé spécial autre que la logique abstraite. Je conteste particulièrement le raisonnement tiré de l'étude des mathématiques. Les mathématiques sont la science des formes et des quantités ; le raisonnement mathématique n'est autre que la simple logique appliquée à la forme et à la quantité. La grande erreur consiste à supposer que les vérités qu'on nomme purement algébriques sont des vérités abstraites ou générales.

Edgar POE
(La lettre volée)

ANNEXE A

CALCUL DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION EN ENERGIE DES IONS ARRIVANT SUR LE SUBSTRAT

A.1. - Formulation des données

Nous supposerons que les ions proviennent de la lisière de l'espace sombre avec une énergie nulle, que les collisions de transfert de charge prédominent dans cet espace sombre et que le champ électrique y est linéaire.

Avec les conventions d'axes et de notations représentées sur la figure A.1., nous obtenons les expressions du champ électrique X(x) et du potentiel électrique V(x) :

$$X(x) = -\frac{2V_c}{L^2}\cdot x \qquad V(x) = \frac{V_c}{L^2}\cdot x^2 \qquad \text{A.1}$$

L'énergie d'un ion créé en x lors d'un transfert de charge et arrivant en x = L sera alors :

$$E(x) = E_c\left(1 - \frac{x^2}{L^2}\right) \qquad \text{A.2}$$

où nous avons posé $E_c = -q_+ V_c$ (q_+ : charge de l'ion).

A.2. - Distribution en énergie des ions arrivant sur la cible

Si λ est le libre parcours moyen d'un ion, alors la loi de répartition des libres parcours s'écrira :

$$F(x) = \exp\left(-\frac{L-x}{\lambda}\right) \qquad \text{A.3}$$

C'est la probabilité pour qu'une particule étant en x parcourt au moins la distance L - x avant de faire une collision. C'est la fonction de répartition de la variable aléatoire x.

.../...

La densité de probabilité associée à cette fonction de répartition, c'est-à-dire la probabilité qu'un libre parcours soit compris entre x et x + dx, s'écrit donc :

$$\rho(x)\,dx = F'(x)\,dx \qquad \text{A.4}$$

F(x) est non décroissante, monotone et continue sur l'intervalle [0, L] à priori. Du fait que l'ensemble des valeurs de x, au lieu d'être $\mathbb{R}$ tout entier se réduit au segment [0, L], la variable aléatoire x admet encore une fonction de répartition sur toute la droite réelle : F(x) est nulle pour $x \leqslant 0$ et égale à 1 pour $x \geqslant L$ (Fig. A.2). F(x) est donc continue sur $\mathbb{R}$, mais n'admet pas de dérivées au sens des fonctions aux points 0 et L. La densité de probabilité $\rho(x)$ (A.4) ne pourra donc pas être recherchée au sens des fonctions. Cependant F(x) sera partout dérivable au sens des distributions.

A.2.1. - Distribution définie par la fonction de répartition F(x)

F(x) étant localement sommable (sommable sur tout ensemble borné) définit une distribution de la façon suivante :

- Soit D l'espace des fonctions φ, définies sur $\mathbb{R}$, indéfiniment dérivables, à support borné (en dehors duquel φ est donc identiquement nulle.

- Alors la distribution définie par F(x) associe à toute $\varphi \in$ D un nombre noté $\langle F, \varphi \rangle$ tel que :

$$\langle F, \varphi \rangle = \int_{\mathbb{R}} F(x) \cdot \varphi(x)\,dx \qquad \text{A.5}$$

A.2.2. - Densité de probabilité associée à F(x)

On peut montrer qu'une fonction admet des dérivées successives de tous les ordres, mais que ces dernières sont en général des distributions.

F(x) étant définie par :

$$F(x) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{L-x}{\lambda}\right) & \text{si} \quad 0 < x < L \\ 0 & \text{si} \quad x < 0 \\ 1 & \text{si} \quad x > L \end{cases} \qquad \text{A.4}$$

.../...

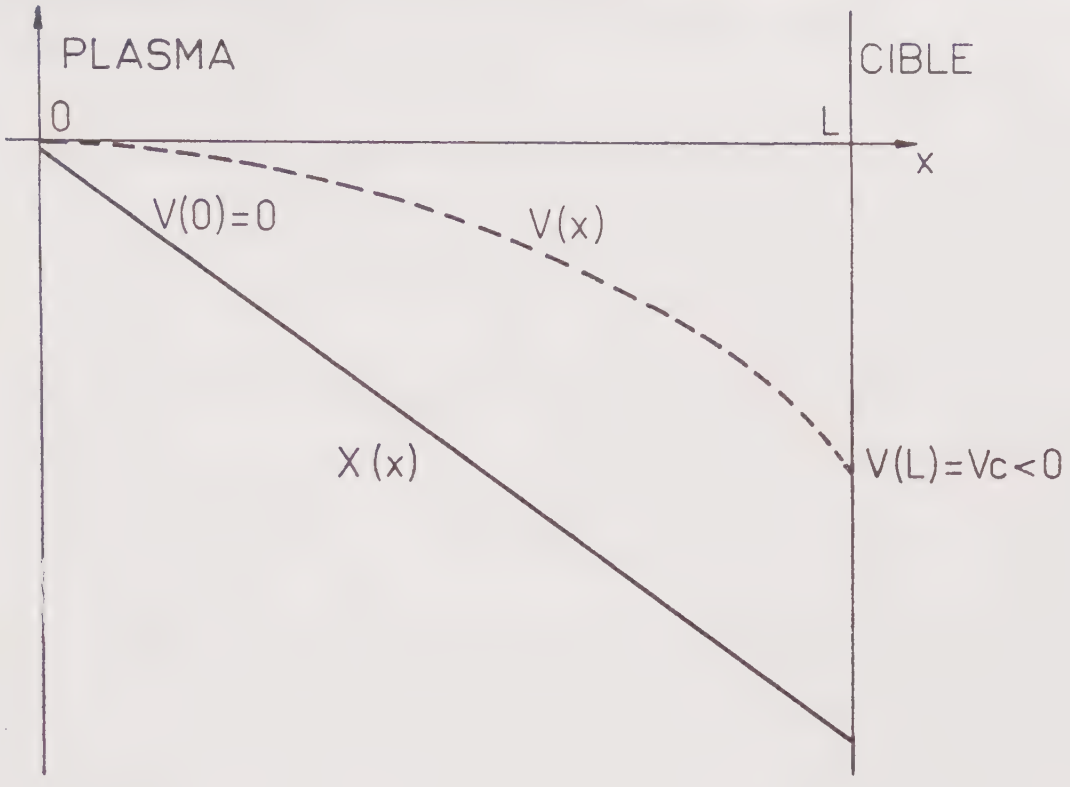


Fig. A.1 - Champ électrique et potentiel électrique entre le plasma et la cible

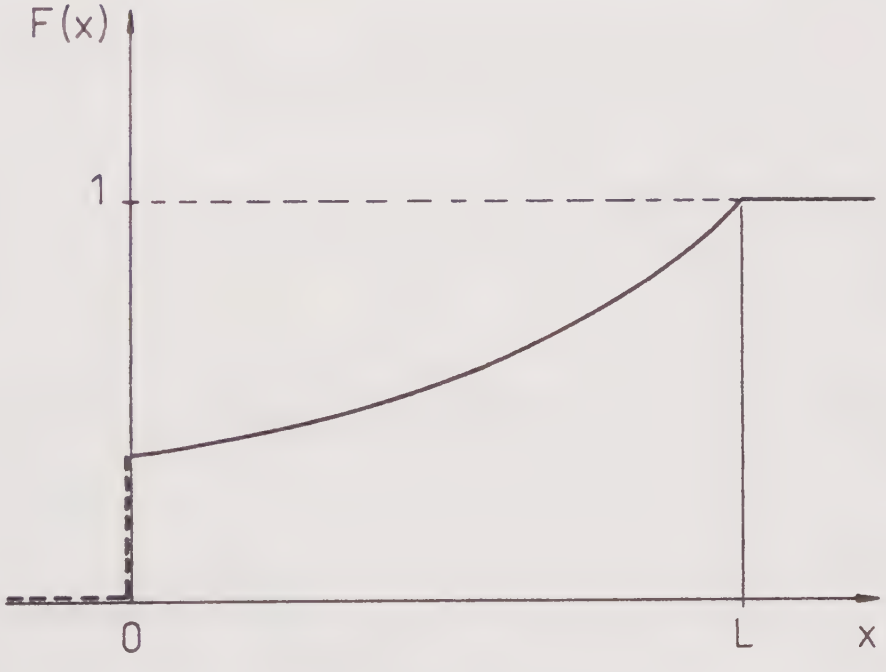


Fig. A.2 - Fonction de répartition

Il faut remarquer qu'il n'est pas nécessaire de définir F(x) pour x = O et x = L qui sont des ensembles de mesure nulle (Cf. A.3).

Par définition de la dérivée d'une distribution, nous aurons :

$$\langle F', \varphi \rangle = - \langle F, \varphi' \rangle \qquad \text{A.5}$$

Soit

$$\langle F', \varphi \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} F(x)\, \varphi'(x)\, dx \qquad \text{A.6}$$

Soit encore

$$\langle F', \varphi \rangle = - \int_{-\infty}^{0} F(x)\, \varphi'(x)\, dx - \int_{0}^{1} F(x)\, \varphi'(x)\, dx - \int_{1}^{\infty} F(x)\, \varphi'(x)\, dx \qquad \text{A.7}$$

Nous calculerons chacun de ces termes en intégrant par parties. Il vient :

$$- \int_{-\infty}^{0} F(x) \cdot \varphi'(x)\, dx = - \left[F(x)\, \varphi(x) \right]_{-\infty}^{0^-} + \int_{-\infty}^{0} F'(x)\, \varphi(x)\, dx \qquad \text{A.8}$$

$$= - F(0^-) \cdot \varphi(0) + \int_{-\infty}^{0} F'(x)\, \varphi(x)\, dx \qquad \text{A.9}$$

Le terme $[f(x) . \varphi(x)]_{x = -\infty}$ vaut en effet zéro d'après la définition de

De même, nous aurons :

$$- \int_{0}^{1} F(x)\, \varphi'(x)\, dx = - F(1^-)\, \varphi(1) + F(0^+)\, \varphi(0) + \int_{0}^{1} F'(x)\, \varphi(x)\, dx \qquad \text{A.10}$$

$$- \int_{1}^{\infty} F(x)\, \varphi'(x)\, dx = F(1^+)\, \varphi(1) + \int_{1}^{\infty} F'(x)\, \varphi(x)\, dx \qquad \text{A.11}$$

Soit :

$$\langle F', \varphi \rangle = \left[F(0^+) - F(0^-) \right] . \varphi(0) + \left[F(1^+) - F(1^-) \right] \varphi(1) + \int_{-\infty}^{\infty} F'(x)\, \varphi(x)\, dx \qquad \text{A.12}$$

.../...

Or la distribution de Dirac, δ, étant définie par :

$$\langle \delta_a, \varphi \rangle = \varphi(a) \qquad \text{A.13}$$

Nous aurons donc en notant σ_a le saut de la fonction en x = a c'est-à-dire la différence : limite à droite, moins limite à gauche ; et en notant {F'} la dérivée de F prise au sens habituel des fonctions :

$$F'(x) = \delta_0 \sigma_0 + \delta_L \sigma_L + \{F'\} \qquad \text{A.14}$$

Nous avons $\sigma_o = \exp(-L/\lambda)$ et $\sigma_L = 0$; il vient :

$$F'(x) = \delta_0 e^{-\frac{L}{\lambda}} + \frac{1}{\lambda} \exp\left[-\frac{L-x}{\lambda}\right] Y_1 \qquad \text{A.15}$$

C'est donc d'après (A.4) l'expression de la densité de probabilité recherchée. La distribution de Dirac apparaît donc ici de façon tout à fait naturelle à partir de la dérivée au sens des distributions de la fonction de répartition de la loi de probabilité F(x).

A.2.3. - *Densité de probabilité associée à la fonction de répartition en énergie*

Nous cherchons en fait la probabilité g(E)dE pour qu'un ion ait l'énergie E à dE près. Nous calculerons g(E) de la manière suivante :

$$g(E)\,dE = g(x) \cdot \left|\frac{dx}{dE}\right| dE \qquad \text{A.16}$$

De l'expression (A.1), nous en déduisons :

$$x = L\left(1 - \frac{E}{E_c}\right)^{1/2} \qquad \text{A.17}$$

Soit donc au sens des fonctions (sur [O, L[) :

$$\frac{dx}{dE} = \frac{L}{2E_c\left(1 - \frac{E}{E_c}\right)^{\frac{1}{2}}} Y_{E/E_c} \qquad \text{A.18}$$

.../...

Il vient alors l'expression recherchée :

$$g(E) = \delta_{E_c} e^{-\frac{L}{\lambda}} + \left[\frac{L}{2\lambda E_c} e^{\frac{L - x(E)}{\lambda}} \left(1 - \frac{E}{E_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \right] Y_{E/E_c} \qquad \text{A.19}$$

A.3. - Résultat

Cette densité de probabilité est bien définie partout et nous pouvons vérifier que nous avons bien :

$$\int_0^{E_c} g(E)\, dE = 1 \qquad \text{A.20}$$

En posant $E/E_c = u$; $L/\lambda = \ell$, nous obtenons l'expression normalisée :

$$g(u) = \delta_1 e^{-\ell} + \ell e^{-\ell} \cdot \frac{e^{\ell\sqrt{1-u}}}{2\sqrt{1-u}} \cdot Y_1 \qquad \text{A.21}$$

c'est le résultat recherché.

ANNEXE B

REPARTITION THEORIQUE DE L'EPAISSEUR OBTENUE SUR LE SUBSTRAT EN FONCTION DE LA DISTANCE A LA CIBLE

B.1. - Mise en équation du problème

Soit une cible circulaire de centre O, de rayon R (fig. B.1), de surface S et un substrat distant de D de cette cible. Soit OO' la normale en O à la cible. Soit M' un point du substrat distant de ρ de O', de do de O. Soit Θ_o l'azimut de M' compté à partir de O, Θ l'azimut de M' compté à partir d'un point M quelconque de la cible.

La répartition angulaire des particules éjectées suit une loi en cos Θ. Par conséquent, la probabilité pour qu'une particule se trouve éjectée dans un angle solide $d\Omega$ autour de Θ est :

$$f(\theta) = \frac{\cos\theta}{\pi} \qquad \text{B.1}$$

normalisée sur le demi-espace supérieur à la cible. Si α est l'angle d'incidence de la particule sur le substrat, l'épaisseur obtenue en M' sera :

$$E = \int_S \frac{1}{d^2} \cdot \frac{\cos\theta \cdot \cos\alpha}{\pi} \, ds \qquad ds = r \, dr \, d\varphi \qquad \text{B.2}$$

avec dans le cas où la cible et le substrat sont dans des plans parallèles :

$$\cos\Theta = \cos\alpha$$

Afin de résoudre (B.2), il faut exprimer d et cos Θ en fonction de ρ et de D. Or, les cosinus directeurs de $\vec{r}$ sont (cos φ , sin φ , o) et les cosinus directeurs de $\vec{d}_o$ sont (O, sin Θ_o, cos Θ_o). Soit donc

$$\vec{r} \cdot \vec{d_o} = \cos(\vec{r}, \vec{d_o}) = \sin\varphi \cdot \sin\theta_o$$

puisque $d^2 = d_o^2 + r^2 - 2r\, d_o \cos(\vec{r}, \vec{d_o})$ il vient :

$$d^2 = d_o^2 + r^2 - 2r\, d_o \sin\varphi \cdot \sin\theta_o$$

.../...

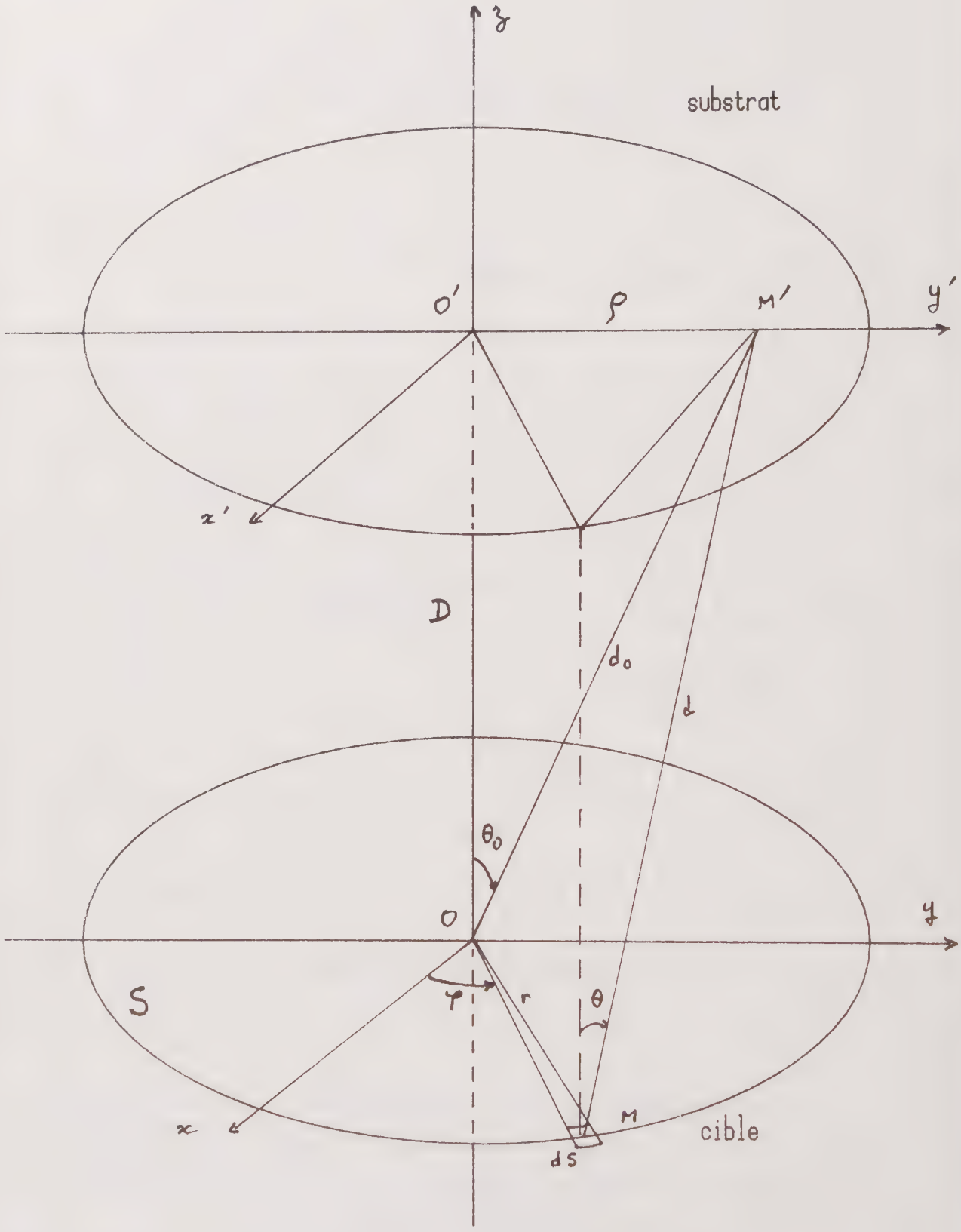


Fig. B.1 - Notations des différentes grandeurs utilisées pour le calcul de la répartition de l'épaisseur sur le substrat

d'autre part, nous avons les relations :

$$\begin{cases} \sin\theta_0 = \rho / d_0 & \cos\theta = \dfrac{D}{d} \\ \cos\theta_0 = D / d & \\ d_0^2 = \rho^2 + D^2 & \end{cases} \qquad \text{B.5}$$

ce qui entraîne :

$$\begin{cases} \sin\theta_0 = \rho\,(\rho^2 + D^2)^{-1/2} \\ \cos\theta_0 = D\,(\rho^2 + D^2)^{-1/2} \\ \cos\theta = \dfrac{d_0}{d}\cos\theta_0 = \dfrac{d_0}{d}\,D\,(\rho^2 + D^2)^{-1/2} \end{cases} \qquad \text{B.6}$$

l'expression (B.4) s'écrit alors :

$$d^2 = \rho^2 + D^2 + r^2 - 2r\,(\rho^2 + D^2)^{1/2}\,\rho\,(D^2 + \rho^2)^{-1/2}\sin\varphi$$

$$d^2 = \rho^2 + D^2 + r^2 - 2r\rho\sin\varphi$$

L'intégrale (B.2) que nous devons calculer s'écrit maintenant :

$$E = \frac{1}{\pi}\,D^2 \cdot \int_S \frac{r\,dr\,d\varphi}{(\rho^2 + D^2 + r^2 - 2r\rho\sin\varphi)^2}$$

que nous pouvons mettre sous la forme :

$$E = \frac{D^2}{\pi}\int_0^R r\,dr \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{(a + b\sin\varphi)^2} \qquad \text{avec} \begin{cases} a = \rho^2 + D^2 + r^2 \\ b = -2r\rho \end{cases} \qquad \text{B.7}$$

B.2. - Première étape du calcul

Il s'agit de calculer :

$$I_1 = \int_0^{2\pi} \frac{dx}{(a + b\sin x)^2} \qquad \text{B.8}$$

Une méthode rapide pour résoudre cette intégrale est d'intégrer par la méthode des résidus en posant :

$$z = e^{ix}$$

.../...

Ce qui revient à une intégration sur le cercle de rayon unité

$$dz = i\,e^{ix}\,dx \qquad \sin x = \frac{1}{2i}\left(z - \frac{1}{z}\right) \qquad \text{B.9}$$

et

$$I_2 = \int_{c+} \frac{dz}{iz\left[a + \frac{b}{2i}\left(z - \frac{1}{z}\right)\right]^2}$$

$$I_2 = \int_{c+} \frac{z\,dz}{(bz^2 + 2iaz - b)^2} \qquad \text{B.10}$$

Le dénominateur de la fraction rationnelle se trouvant dans l'intégrale admet deux pôles d'ordre 2 solutions de l'équation :

$$bz^2 + 2iaz - b = 0 \qquad \text{B.11}$$

dont le discriminant Δ est

$$\Delta = b^2 - a^2 \qquad \text{B.12}$$

Cherchons le signe de Δ :

$$b^2 - a^2 = 4\rho^2 r^2 - (\rho^2 + D^2 + r^2)^2$$

$$= -(\rho^2 + D^2 + \rho^2 + 2r\rho)(D^2 + \rho^2 + r^2 - 2r\rho$$

$$= -\left[(\rho^2 + r^2)^2 + D^2\right]\left[(\rho^2 - r^2)^2 + D^2\right]$$

chaque terme du produit étant positif, il s'ensuit que le discriminant Δ est négatif, donc que les racines de (B.11), s'écrivent :

$$z_\pm = i\left[\frac{-a \pm \sqrt{a^2 - b^2}}{b}\right] \qquad \text{B.13}$$

Il nous faut maintenant chercher quelles sont les positions de ces racines par rapport au cercle de rayon unité.

Posons $z_\pm = ic\left(-1 \pm \sqrt{1 - \frac{1}{c^2}}\right)$ avec $c = \frac{a}{b}$ B.14

Or $|c| = \left|\frac{a}{b}\right| = \frac{\rho^2 + D^2 + r^2}{2r\rho} > 1$ (D'après le signe de Δ)

.../...

Posons donc $c = 1 + \varepsilon$

si $C \to 1_+$ alors $z_+ \to -i$ par valeurs supérieures

$C \to \infty$ alors $z_+ \to 0$

z_+ est donc dans le disque de rayon 1

d'autre part :

$$z_- = ic\left(-1 - \sqrt{1 - \frac{1}{c^2}}\right) < -i$$

z_- est donc en dehors du disque de rayon 1

Calculons le résidu R associé au pôle z_+ :

$$R = \left[\frac{d}{dz}\left[\frac{z(z-z_+)^2}{(bz^2+2iaz-b)^2}\right]\right]_{z=z_+} \qquad \text{B.15}$$

$$= \left[\frac{d}{dz}\left[\frac{z}{b(z-z_-)^2}\right]\right]_{z=z_+}$$

$$= \frac{1}{b^2}\left[\frac{(z-z_-)^2 - 2z(z-z_-)}{(z-z_-)^4}\right]_{z=z_+} \qquad \text{B.16}$$

or $\quad z_+ - z_- = 2i\sqrt{c^2-1}$

ce qui donne tous calculs faits :

$$R = -\frac{a}{4}\left(a^2-b^2\right)^{-3/2} \qquad \text{B.17}$$

il vient donc maintenant :

$$\int_{c+} \frac{z\,dz}{(bz^2+2iaz-b)^2} = 2i\pi\,\frac{a}{4}\left(a^2-b^2\right)^{-3/2} \qquad \text{B.28}$$

ce qui conduit à :

$$I_1 = \int_0^{2\pi} \frac{dx}{(a+b\sin x)^2} = 2\pi a\left(a^2-b^2\right)^{-3/2} \qquad \text{B.19}$$

.../...

B.3. - Deuxième étape du calcul

L'intégrale (B.7) que nous avions à calculer devient :

$$E = \frac{D^2}{\pi} \int_0^R 2\pi a r (a^2 - b^2)^{-3/2} \, dr \qquad \text{avec} \begin{cases} a = \rho^2 + D^2 + r^2 \\ b = -2 r \rho \end{cases} \tag{B.20}$$

ce qui donne en explicitant par rapport aux variables ρ et r :

$$E = 2 D^2 \int_0^R \frac{\rho^2 + D^2 + r^2}{\left[(\rho^2 + D^2 + r^2)^2 - 4 r^2 \rho^2 \right]^{3/2}} \, dr \tag{B.21}$$

en effectuant le changement de variable $u = r^2 + D^2 + \rho^2$, E devient :

$$E = D^2 \int_{D^2+\rho^2}^{D^2+\rho^2+R^2} \frac{u \, du}{\left[u^2 - 4u\rho^2 + 4\rho^2 (D^2 + \rho^2) \right]^{3/2}} \tag{B.22}$$

Afin de simplifier l'expression de E, posons :

$$\begin{cases} a = \rho^2 \\ b = 4\rho^2 (D^2 + \rho^2) \end{cases} \tag{B.23}$$

ce qui revient à :

$$E = D^2 \int \frac{u \, du}{(u^2 - 4au + b)^{3/2}} \tag{B.24}$$

en faisant apparaître la dérivée du dénominateur au numérateur, E se décompose en deux termes :

$$E = \frac{D^2}{2} \int \frac{2u - 4a}{(u^2 - 4au + b)^{3/2}} \, du + 2aD^2 \int \frac{du}{(u^2 - 4au + b)^{3/2}} \tag{B.25}$$

$$E = \frac{D^2}{2} I_1 + 2aD^2 I_2 \tag{B.26}$$

I_1 s'intègre immédiatement :

$$I_1 = -2 (u^2 - 4au + b)^{-1/2} \tag{B.27}$$

.../...

Le changement de variable suivant :

$$c = b - 4a^2 = 2\rho D \qquad \text{B.28}$$

conduit à :

$$I_2 = \int \frac{du}{((u-2a)^2 + c^2)^{3/2}} \qquad \text{B.29}$$

un autre changement de variable

$$v = \frac{u-2a}{c} \qquad \text{B.30}$$

conduit à :

$$I_2 = \frac{1}{c^2} \int \frac{dv}{(v^2+1)^{3/2}} \qquad \text{B.31}$$

Pour résoudre cette intégrale, nous poserons :

$$v = \operatorname{sh} w \qquad \text{B.32}$$

ce qui transforme (B.31) en :

$$I_2 = \frac{1}{c^2} \int \frac{dw}{\operatorname{ch}^2 w} = \frac{1}{c^2} \operatorname{th} w \qquad \text{B.33}$$

en revenant aux variables p et u, tous calculs faits, nous trouvons :

$$I_2 = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{u^2 - 2\rho^2}{(4\rho^2 D^2 + u^2 + 4\rho^4 - 4\rho^2 u)^{1/2}} \qquad \text{B.34}$$

l'expression de E s'en déduit :

$$E = \frac{D^2}{2} I_1 + 2a D^2 I_2 \qquad \text{B.35}$$

$$E = \frac{1}{2}\left[u^2 - 4\rho^2 u + 4\rho^2(D^2+\rho^2)\right]^{-1/4} \left[(4-2\rho^2) - 2D^2\right]_{D^2+\rho^2}^{D^2+\rho^2+R^2} \qquad \text{B.36}$$

Tous calculs faits, nous obtenons :

$$E = \frac{1}{2}\left[\frac{R^2 - D^2 - \rho^2}{[(R^2+D^2+\rho^2)^{1/2} - 4\rho^2 R^2]^{1/2}} + 1\right] \qquad \text{B.37}$$

.../...

B.4. - Résultat

Nous normaliserons cette expression de la façon suivante : en $\rho = 0$, c'est-à-dire au "centre" du substrat nous posons E = 1, ce qui conduit à :

$$\frac{E(\rho)}{E(0)} = \frac{R^2+D^2}{2R^2}\left[\frac{R^2-D^2-\rho^2}{\left[(R^2+D^2+\rho^2)^2-4\rho^2R^2\right]^{1/2}}+1\right] \qquad \text{B.38}$$

qui est l'expression recherchée.

ANNEXE C

MESURES EN EMISSION ET EN ABSORPTION, PRINCIPES

C.1. - Mesures en émission

C.1.1. - Introduction

L'étude de la distribution spectrale de l'intensité du rayonnement émis par un plasma permet de déterminer les paramètres importants que sont : la nature des espèces présentes ainsi que la densité et la température du milieu. Cependant, l'interprétation du spectre qui conduit à ces déterminations n'est pas toujours simple car il faut faire en effet des hypothèses sur l'état physique, thermodynamique du plasma. Y a-t-il ou non équilibre thermodynamique ? Quelle est l'importance respective des différents processus qui sont à l'origine de l'élargissement des raies par exemple. Malgré tout, ces hypothèses sont généralement vérifiables à posteriori.

De façon générale, l'étude du spectre peut se faire, soit au voisinage des raies d'émission, donc sur un intervalle spectral peu étendu ; soit sur les fonds continus, donc sur un intervalle spectral très étendu.

Au voisinage d'une raie, on peut mesurer :

- l'intensité totale de la raie ;
- l'intensité du continu sous la raie ;
- le profil d'émission de la raie ;
- la largeur à mi-hauteur de la raie.

. L'intensité totale de la raie est fonction directe de la densité des émetteurs sur les différents niveaux d'excitation de la particule considérée.

. Le profil d'émission de la raie et sa largeur à mi-hauteur dépendant surtout des phénomènes suivants :

- *L'effet DOPPLER* :

qui provient du mouvement des atomes émetteurs permet de déterminer la

.../...

température des émetteurs si l'agitation thermique est le principal facteur, ou encore les mouvements ordonnés des particules du plasma (par exemple : vitesse, énergie d'ensemble des particules pulvérisées si celles-ci sont émises dans un état excité ou sont excitées dans le plasma).

Si nous appelons $C_o = (2\ kT/m)^{1/2}$, la vitesse la plus probable d'une particule appartenant à un gaz à l'équilibre, alors le nombre de particules dn ayant la vitesse u est donné par :

$$dn = \frac{n}{c_o\sqrt{\pi}}\ e^{-\frac{u^2}{c_o^2}}\ du \qquad C.1$$

L'intensité dans la raie (centrée sur la fréquence ν_o) à une fréquence distante de $\Delta\nu$ de ν_o est proportionnelle au nombre d'atomes rayonnant à cette fréquence :

$$\frac{I_\nu\, d\nu}{\int_{raie} I_\nu\, d\nu} = \frac{dn}{n} = \frac{1}{c_o\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{u^2}{c_o^2}}\ du = \frac{I_\nu}{I} \qquad C.2$$

ou encore en posant $\nu = C/\lambda$:

$$\frac{I_\lambda}{I} = \frac{1}{\Delta\lambda_D\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right) \qquad C.3$$

où $\Delta\lambda_D$ est la distance à λ_o telle que l'intensité ait diminuée de 1/e. On appelle habituellement largeur Doppler la largeur de la raie à mi-hauteur soit :

$$2\Delta\lambda = 2\,\Delta\lambda_D\sqrt{\ln 2} = 2\,\frac{\lambda_o}{c}\sqrt{\ln 2}\sqrt{\frac{2RT}{m}} \qquad C.4$$

Soit encore en unités pratiques :

$$2\Delta\lambda\,(\text{Å}) = 7{,}13.10^{-7}\,\lambda(\text{Å})\sqrt{\frac{T(K)}{M(uma)}} \qquad C.5$$

ou encore :

$$2\Delta\lambda\,(\text{Å}) = 7{,}68\,10^{-5}\,\lambda\,(\text{Å})\sqrt{\frac{T(eV)}{M(uma)}} \qquad C.6$$

.../...

Lorsque la densité de particules chargées n'est pas trop élevée < 10^{14} cm^{-3}, l'effet Doppler est prépondérant sur l'effet STARK. Pour fixer l'ordre de grandeur, nous dirons que la largeur Doppler pour H_α (6536 Å) à 1 eV est de 0,5 Å donc facilement mesurable ainsi que nous le verrons. L'effet Doppler devient négligeable aux fortes pressions où l'élargissement est dû aux forces de Van der Waals.

- *L'élargissement STARK* :

dû aux collisions des émetteurs avec des particules chargées : ions ou électrons (effet du champ électrique) dépend très peu de la température mais dépend de la densité. Cet effet permet de déterminer la densité électronique si celle-ci est supérieure à 10^{14} cm^{-3}.

. L'intensité des fonds continus due aux mouvements libres des électrons permet de déterminer la température électronique. Cette méthode est surtout valable pour des plasmas suffisamment denses dans lesquels le rayonnement continu est important.

C.1.2. - Rappels théoriques

C.1.2.A. - Equilibre thermodynamique

Un milieu (gaz, plasma) est dit à l'équilibre thermodynamique si ses différents constituants sont à la même température. Son état est donc complètement déterminé par la connaissance de sa température et de sa pression. Dans un tel milieu, toutes les réactions sont équilibrées par leurs réactions inverses. (Processus d'excitation, d'ionisation, d'émission, d'absorption entre particules et rayonnement). On dit qu'il y a microréversibilité. Pour décrire un tel milieu, on dispose des équations suivantes :

1/ - Loi du rayonnement de PLANCK

La distribution spectrale à l'équilibre est celle du corps noir : dans chaque intervalle de fréquence, chaque cm^3 du milieu émet autant de rayonnement qu'il en absorbe.

Cette loi peut donner soit la distribution de densité de rayonnement U_ν (quantité d'énergie par unité de fréquence et par cm^3 qui à un instant donné passe par un point donné) soit la distribution de l'inten-

sité I_ν (Energie passant normalement à travers une surface unité, par unité de fréquence, par unité de temps, par unité d'angle solide).

Si ce rayonnement est homogène et isotrope, ce qui est le cas à l'équilibre thermodynamique, il existe la relation :

$$u_\nu = \frac{4\pi}{c} I_\nu$$

La loi de Planck donne :

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad \text{C.7}$$

On déduira de cette loi le rayonnement global (intégré sur toutes les longueurs d'onde (loi de Stephan-Boltzmann).

$$u(T) = a T^4 \qquad a = 7,569 \cdot 10^{-16} \ J \cdot m^3 \cdot deg^{-4} \qquad \text{C.8}$$

$$I(T) = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \qquad \sigma = 5,672 \cdot 10^{-8} \ J \cdot m^{-2} \cdot deg^{-4} \cdot sec^{-1} \qquad \text{C.9}$$

les approximations de Wien $\left(\frac{h\nu}{kT} >> 1\right)$ dans l'ultra-violet :

$$I_\lambda(T) = B_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} \qquad \text{C.10}$$

et celle de Rayleigh Jeans $\left(\frac{h\nu}{kT} << 1\right)$ dans le rouge ou l'infra-rouge.

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^2}{c^3} kT \qquad \text{C.11}$$

Enfin, le maximum du rayonnement du corps noir est donné par :

$\lambda T = 0,25$ où λ est en micron, T en eV
$\lambda T = 0,29$ où λ est en cm, T en degré — C.12

2/ - Loi de Kirchoff

Considérons une unité de volume de plasma. Nous pouvons définir ε_ν l'énergie rayonnée par unité de volume, par unité de temps, par unité d'angle solide. Si un rayonnement incident frappe cet élément de volume, une certaine partie est "prélevée" par ce volume pour être réémis ensuite sur, éventuellement une autre longueur d'onde. C'est

.../...

pourquoi nous utiliserons le terme de "prélèvement" à la place d'"absorption" couramment utilisé. On définit ainsi un coefficient de prélèvement de la lumière par le milieu : k_ν

Soit ΔI_ν la perte d'intensité au passage du milieu ; alors $\Delta I_\nu = -k_\nu I_\nu d\nu$. A l'équilibre, en égalant l'énergie rayonnée par un élément de volume à celle absorbée par ce même volume à celle absorbée par ce même volume, nous pouvons écrire :

$$\varepsilon_\nu = k_\nu I_\nu \qquad \text{C.13}$$

3/ - Loi de distribution des vitesses (Loi de Maxwell)

Soit n la densité de particules, et dn le nombre de particules ayant une vitesse c (en module) à dc près. Alors la probabilité pour qu'une particule ait la vitesse c à dc près est donnée par la loi de Maxwell :

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi c^2 dc \qquad \text{C.14}$$

4/ - Loi de distribution de Boltzmann

Cette loi donne la répartition des densités sur les différents niveaux (et non des états) d'énergie des atomes :

$$n_m = \frac{n\, g_m \exp(-E_m/kT)}{Z} \qquad \text{C.15}$$

n, n_m densité totale et sur le niveau d'énergie E_m

I_m le poids statistique du niveau m

$Z = \sum g_m e^{-\frac{E_m}{kT}}$ la fonction de partition de l'atome, la sommation étant étendue à tous les états quantiques distincts accessibles au système.

../...

5/ - Equation de Saha

Cette équation décrit l'équilibre entre les différents états d'ionisation d'un atome et les électrons, en fonction de la température :

$$\frac{n_e \cdot n_r}{n_{r-1}} = \frac{2 Z_r}{Z_{r-1}} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{r-1}}{kT}\right) \qquad \text{C.16}$$

n_e, n_r, n_{r-1} sont les densités électroniques et des ions r et r-1 fois ionisés.

Z_r et Z_{r-1} sont les fonctions de partition correspondantes.

E_{r-1} est l'énergie d'ionisation de r-1 vers r.

6/ - Equation d'état

Lorsque la densité n'est pas trop élevée, on peut écrire que le gaz est parfait.

$$P = kT \left(n_e + \sum_r n_r \right)$$

C.1.2.B. - Equilibre thermodynamique local

Le plasma du type précédent est idéal, les plasmas de laboratoire suivent généralement toutes ces lois sauf celle qui concerne le rayonnement ils ne suivent pas la loi de Planck (Eq. C.7). En effet, le milieu sera en général transparent ou semi-transparent au rayonnement.

On définit ainsi l'équilibre thermodynamique local. (ETL) : Le rayonnement ne suit pas la loi de Planck ; les fonctions de distribution de Maxwell et de Boltzmann restent valables, mais la température qui intervient est la température électronique locale. On a un plasma en équilibre mais dans un champ de rayonnement dilué. De ce fait, la microréversibilité est détruite pour l'émission et le prélèvement de photons, ainsi que pour la photoionisation et la recombinaison radiative, mais elle est conservée pour l'excitation et la désexcitation par collisions électroniques ainsi que pour l'ionisation par collision ou la recombinaison triple. En outre, il faut que les collisions électroniques soient prépondérantes devant les processus radiatifs, le plasma étant alors dominé par les collisions. Dans

.../...

le cas de l'ETL, le rayonnement n'est plus le rayonnement de Planck et il faut alors écrire l'"équation de transfert" de rayonnement.

$$\frac{dI_\nu}{dx} = -k_\nu I_\nu + \varepsilon_\nu \qquad \text{pour une tranche dx de plasma} \qquad \text{C.17}$$

On définit pour une raie un coefficient d'émission totale (énergie rayonnée dans 1 stéradian en 1 sec).

$$\varepsilon_{mn} = \frac{h\nu}{4\pi} A_{mn} n_m \qquad \text{C.18}$$

(A_{mn} étant la probabilité d'Einstein de transition pour l'émission de m vers n).

Si la raie a un profil P_ν normé tel que $\int_{raie} P_\nu \, d\nu = 1$ le coefficient d'émission de la raie sera :

$$\varepsilon_{\nu\, mn} = \frac{h\nu}{4\pi} A_{mn} n_m P_\nu \qquad \text{C.19}$$

De même, on définira le coefficient d'absorption de la raie en considérant que seule intervient l'absorption du niveau inférieur.

$$k_{\nu\, mn} = \frac{h\nu}{4\pi} B_{nm} n_n P_\nu \qquad \text{C.20}$$

(B_{nm} étant la probabilité d'Einstein de transition pour l'absorption de n vers m).

Si on considère que le niveau supérieur à la raie considérée est peuplée, il faut alors faire intervenir l'émission induite, ce qui donne :

$$k'_\nu = k_\nu \left(1 - \frac{n_m}{n_n} \cdot \frac{g_n}{g_m}\right) \qquad \text{C.21}$$

L'équation de transfert (C.17) s'écrit donc.

$$\frac{dI_\nu}{dx} = \varepsilon_\nu(x) - k'_\nu(x) I_\nu(x) \qquad \text{C.22}$$

Si le milieu est optiquement mince pour la raie, $\int k'_\nu \, dx \ll 1$ l'intensité observée à l'extérieur du plasma sera :

$$I_\nu = \int \varepsilon_\nu(x) \, dx \qquad \text{C.23}$$

.../...

Elle sera donc directement reliée aux propriétés du plasma. De plus, le profil de la raie observée sera le profil de la raie émise.

Dans ce cas, il est possible d'interpréter un spectre d'émission.

C.1.3. - *Mesure de la température*

Nous n'avons utilisé que la méthode basée sur les spectres atomiques. En effet, il en existe d'autres. Citons par exemple l'utilisation de l'effet Stark.

C.1.3.A. - Principe de la méthode

Considérons deux raies d'émission d'un atome, correspondant à deux transitions électroniques :

- d'un niveau m vers un niveau n
- d'un niveau p vers un niveau q

Les intensités respectives de ces raies sont :

$$I_{mn} = n_m A_{mn} h\nu_{mn}$$

$$I_{pq} = n_p A_{pq} h\nu_{pq} \qquad \text{C.24}$$

où ν_{ij} sont les fréquences de radiation de i vers J
A_{ij} sont les probabilités d'Einstein de transition (i→J)
n_i le nombre d'atomes dans l'état d'énergie E_i.

Deux cas peuvent se présenter : soit que les raies proviennent d'un même état d'ionisation de l'atome ; soit qu'elles proviennent de deux états d'ionisation différents.

1/ - Les raies proviennent d'un même état d'ionisation

Si tous les niveaux sont à l'équilibre, nous aurons (ANNEXE D) :

$$n_m = \frac{n g_m}{Z} \cdot \exp(-E_m / kT)$$

$$n_p = \frac{n g_p}{Z} \cdot \exp(-E_p / kT) \qquad \text{C.25}$$

.../

Le rapport des intensités nous donne :

$$\frac{I_{mn}}{I_{pq}} = \frac{\nu_{mn}}{\nu_{pq}} \cdot \frac{g_m}{g_p} \cdot \frac{A_{mn}}{A_{pq}} \cdot \exp\left(-\frac{E_m - E_p}{kT}\right) \qquad \text{C.26}$$

d'où nous déduisons T :

$$T = \frac{E_m - E_p}{k\left(\ln \frac{g_m . A_{mn}}{g_p . A_{pq}} + \ln \frac{\lambda_{pq}}{\lambda_{mn}} + \ln \frac{I_{pq}}{I_{mn}}\right)} \qquad \text{C.27}$$

La mesure expérimentale de I_{mn} et de I_{pq} permet de déterminer T, les autres grandeurs étant connues.

Si nous effectuons la mesure de l'intensité d'un grand nombre de raies, il est possible d'accroître la précision de la mesure. En effet, dans l'expression de I_{m_n}

$I_{mn} = n_m A_{mn} h\nu_{mn}$ remplaçons n_m par :

$$n_m = \frac{n g_m}{z} \cdot \exp(-E_m/kT) \qquad \text{C.28}$$

$$\longrightarrow I_{mn} = \frac{n g_m}{z} \cdot A_{mn} \cdot h\nu_{mn} \propto \exp(-E_m/kT) \qquad \text{C.29}$$

soit

$$\frac{I_{mn} . \lambda_{mn}}{g_m . A_{mn}} = \frac{N hc}{z} \cdot \exp(-E_m/kT) \qquad \text{C.30}$$

en prenant E_m en eV, T en eV, puis en passant au logarithme décimal, il vient :

$$\lg\left(\frac{I_{mn} . \lambda_{mn}}{g_m A_{mn}}\right) = cte - \frac{E_{m(eV)}}{2,3 . T_{(eV)}} \qquad \text{C.31}$$

Si nous traçons $\lg\left(\frac{I_{mn} . \lambda_{mn}}{g_m . A_{mn}}\right) = f(E_m)$, nous obtiendrons une droite, dite "droite de Boltzmann" dont la pente donne T.

Remarque : lorsque l'on fait le rapport de l'intensité relative de deux raies, il faut remarquer que si $\Delta E = E_m - E_n$ est petit, l'incertitude relative sur la température peut être très élevée. On obtient en effet :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta I}{I} \cdot \frac{kT}{\Delta E} \qquad \text{C.32}$$

.../...

d'où l'intérêt d'étudier des raies dont les intensités ne sont pas trop différentes et dont les niveaux E_i soient très différents.

2/ - Raies provenant d'états d'ionisation différents

La méthode est plus sensible que celle qui consiste à étudier les raies d'un même état d'ionisation :

$$\frac{I_o}{I_+} = \frac{h\nu_o}{h\nu_+} \cdot \frac{A_o}{A_+} \cdot \frac{n_o}{n_+} \exp\left(-\frac{E_o - E_+}{kT}\right) \qquad \text{C.33}$$

D'autre part, en général $E_o - E_+$ est grand devant kT, mais surtout le rapport $\frac{n_o}{n_+}$ est une fonction très sensible à la température et sera donné par l'équation de Saha. Le calcul nécessite que l'ETL soit réalisé pour les deux populations, les fonctions de partition Z intervenant dans la loi de Saha dépendant de la température. Néanmoins, cette méthode est plus précise que celle basée sur les raies provenant d'un même état d'ionisation.

Nous donnons sur la figure C.1 le résultat obtenu avec les deux raies ArII (4806 Å) et ArI (4300 Å) [Tiré de BRETAGNE, 70].

C.2. - Mesures par absorption optique, principes

Les mesures par absorption optique sont destinées à déterminer la densité des atomes métastables.

Nous avons utilisé la méthode de MITCHELL et ZEMANSKY qui consist à mesurer l'absorption d'un faisceau lumineux non cohérent par le plasma.

Si le faisceau de référence a, autour d'une longueur d'onde λ_o, l'intensité intégrée I_i, si I_t est l'intensité intégrée de la raie transmis alors l'absorption est définie par :

$$A_L = 1 - \frac{I_t}{I_i} \qquad \text{C.34}$$

.../..

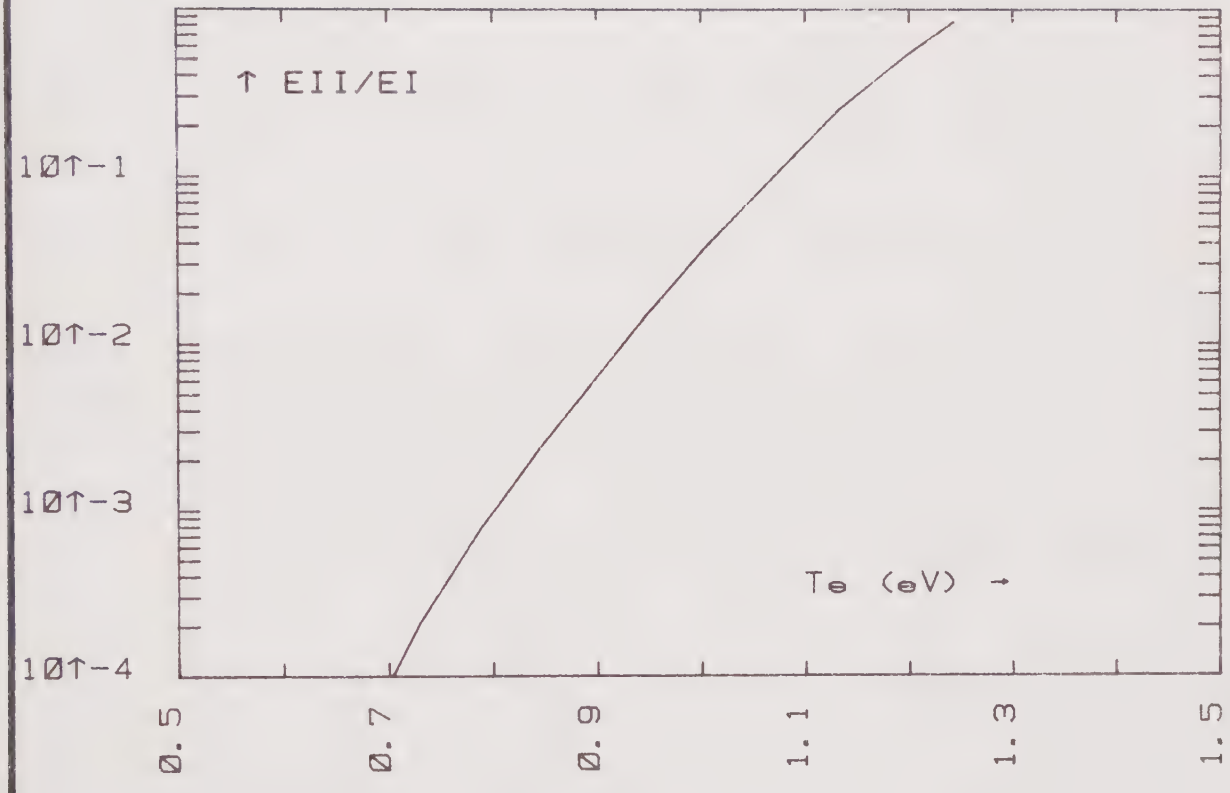


Fig. C.1 - Détermination de la température électronique à l'aide du rapport de deux raies d'états d'ionisation différents

D'un point de vue expérimental, on modulera le faisceau incident et on effectuera une mesure synchrone de I_t afin d'éliminer de la mesure toutes les sources autre que I_i rayonnant à cette longueur d'onde. On se placera aussi dans le cas où la résolution du monochromateur est inférieur à la largeur de la raie étudiée afin d'éviter des problèmes de convolution

On supposera de plus que l'intensité stimulée est négligeable, l densité des états excités étant généralement plus faible que celle des atomes métastables.

Soit alors $\sigma = 1/\lambda$ le nombre d'ondes de la raie étudiée, k_σ le coefficient de prélèvement associé, L la dimension du plasma traversé par le faisceau de mesure ; alors l'intensité transmise pour le nombre d'ondes σ sera :

$$I_t(\sigma) = I_i(\sigma) \cdot \exp(-k_\sigma L) \qquad \text{C.35}$$

Lorsque la cause dominante dans l'élargissement des raies est l'effet Doppler, dû à la température des atomes émetteurs, le profil des raies est gaussien. On peut supposer que le profil de la raie d'absorption est gaussien, de largeur à mi-hauteur $\Delta\sigma_D$ correspondant à environ 300 K ; alors k_σ est donné par la formule :

$$k_\sigma = k_{\sigma_0} \cdot \exp\left[-\left(\frac{2(\sigma-\sigma_0)\sqrt{\ln 2}}{\Delta\sigma_0}\right)^2\right] \qquad \text{C.36}$$

$k_{\sigma o}$, le coefficient de prélèvement au centre de la raie, étant donné par :

$$k_{\sigma_0} = \frac{2}{\Delta\sigma_D} \cdot \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{\pi e^2}{mc^2} \cdot [M] \cdot f \qquad \text{cgs} \qquad \text{C.37}$$

où [M] est la concentration des métastables, f la force d'oscillateur de la raie (liée à la probabilité de transition du niveau correspondant).

Soit encore en unités pratiques :

$$k_{\sigma_0} = 8{,}4 \cdot 10^{-13} \cdot f \cdot \frac{[M\,(cm^{-3})]}{\Delta\sigma_0\,(cm^{-1})} \qquad \text{C.38}$$

.../...

Si la raie incidente possède aussi un profil gaussien de largeur à mi-hauteur $\Delta\sigma_i$, alors nous aurons par définition :

$$I_i(\sigma) = I_i(\sigma_0) \cdot \exp\left\{-\left[2(\sigma-\sigma_0)\sqrt{\ln 2}/\Delta\sigma_i\right]^2\right\} \qquad \text{C.39}$$

Nous pouvons alors écrire l'expression de A_L :

$$A_L = 1 - \frac{\int I_t(\sigma)\, d\sigma}{\int I_i(\sigma)\, d\sigma}$$

$$A_L = 1 - \frac{\int I_i(\sigma) \exp(-k_\sigma L)\, d\sigma}{\int I_i(\sigma)\, d\sigma} \qquad \text{C.40}$$

la sommation étant effectuée sur le profil de la raie.

Dans ces conditions, MITCHELL et ZEMANSKY ont montré que l'expression de A_L pouvait se calculer si le coefficient α défini de la façon suivante était connu :

$$\alpha = \frac{\text{largeur de la raie incidente}}{\text{largeur de la raie d'absorption}} = \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta\sigma_D} \qquad \text{C.41}$$

Ils ont ainsi montré que A_L pouvait s'exprimer par la série :

$$A_L = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}(k_{\sigma_0} L)^n}{n!\sqrt{1+n\alpha^2}} \qquad \text{C.42}$$

Nous avons représenté sur les figures C.2 et C.3 le résultat du calcul effectué numériquement pour différentes valeurs de α allant de 0,5 à 5, où $k_{\sigma o}L$ est porté en ordonnée et A_L en abscisse.

Pour des absorptions faibles (< 0.1) et des valeurs de α pas trop grandes (< 3), A_L peut se réduire à son premier terme :

$$A_L = \frac{k_{\sigma_0} L}{\sqrt{1+\alpha^2}} \qquad \text{C.43}$$

$k_{\sigma o}$ étant donné par la formule C.38, f étant connue, α et L étant mesurés, on obtient directement la relation numérique liant l'absorption mesurée A_L à la densité d'atomes métastables.

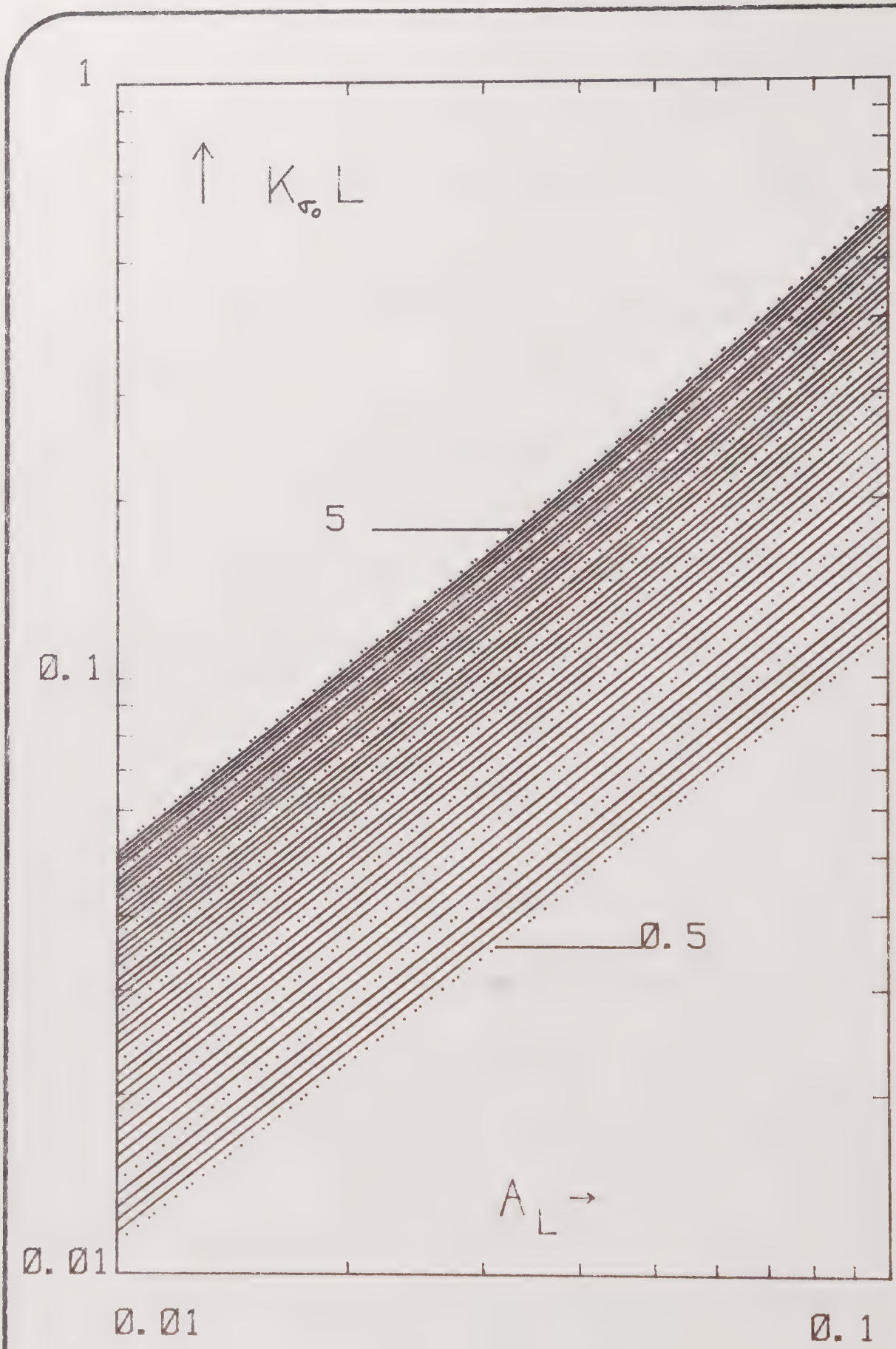


Fig. C.2 - Détermination de $K_{\infty}L$ à partir de l'absorption optique pour des absorptions comprises entre 0,01 et 1

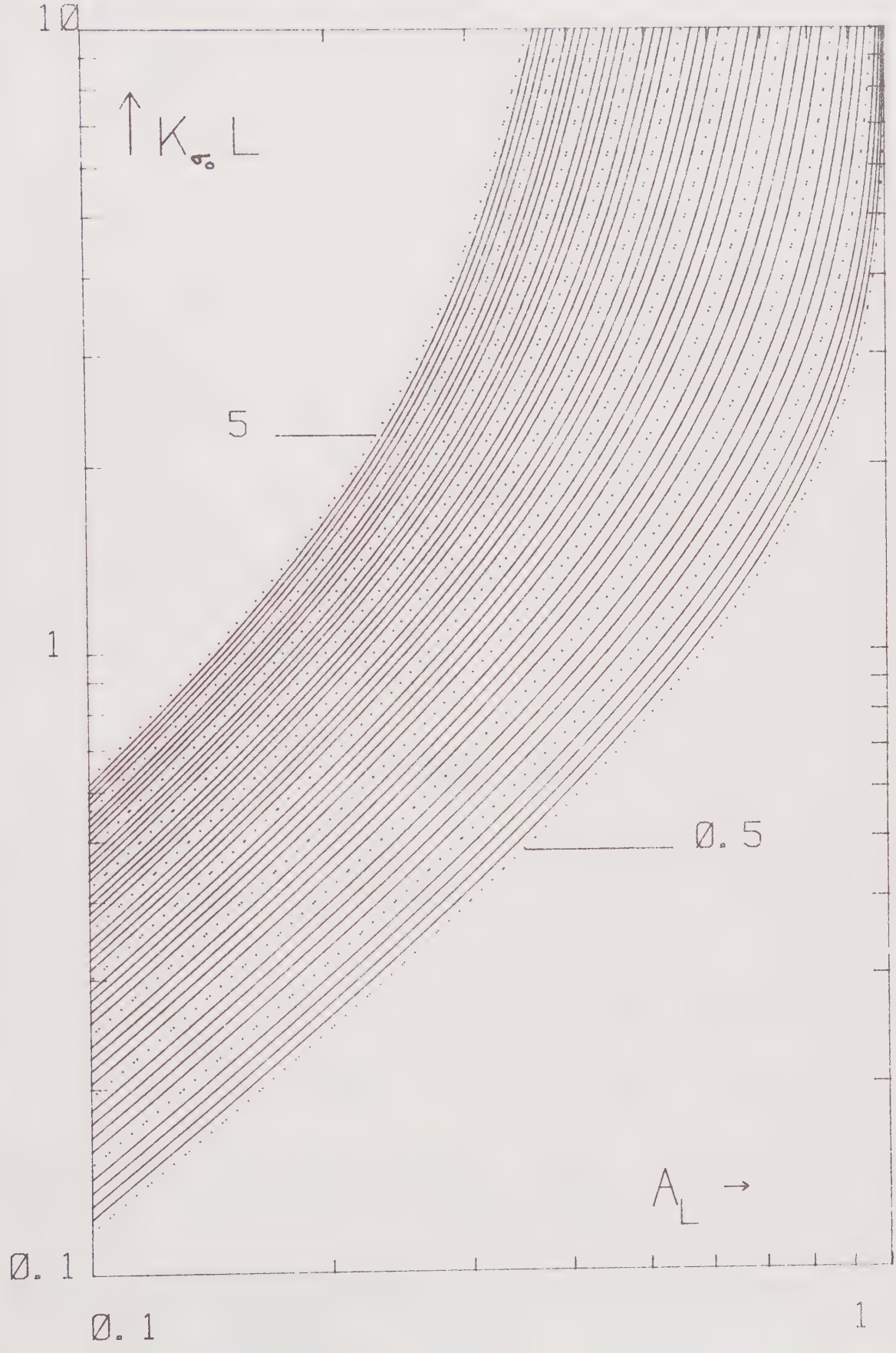


Fig. C.3 - Détermination de $K_{\sigma_0}L$ à partir de l'absorption optique pour des absorptions comprises entre 0,1 et 10

ANNEXE D

POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE DEUX ATOMES DE GAZ RARES

Nous nous occuperons de déterminer l'expression du potentiel d'interaction entre deux atomes de gaz rares. Du fait de la nature de ces atomes, il s'agira donc du potentiel d'interaction entre deux atomes, le plus simple possible.

Il y a deux façons de traiter le problème :

- Une façon quelque peu empirique, mais aussi théorique qui ne fait intervenir que des notions simples de thermodynamique statistique.
- Une façon théorique basée sur la mécanique quantique.

A - METHODE BASEE SUR LA THERMODYNAMIQUE

C'est la méthode la plus ancienne (1940) qui permet, à partir des mesures expérimentales de la variation de pression d'un gaz à différentes températures, de remonter au potentiel d'interaction de deux atomes.

La fonction de partition d'un système de deux atomes en interaction est donnée par :

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \qquad \beta = 1/kT$$

La sommation étant réalisée sur tous les états distincts accessibles au système (Energie potentielle + énergie cinétique).

Alors par définition, la pression est donnée par :

$$P = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial V}\bigg|_{\text{par. ext} = \text{cts}}$$

les autres paramètres extérieurs étant constants.

.../...

Pour une assemblée de $\mathcal{N}$ molécules dans un volume V (molaire), on trouve alors :

$$P = \frac{\mathcal{N} k_B T}{V} + \frac{2\pi \mathcal{N}}{2 k_B T V^2} \cdot \int_0^\infty r^3 \frac{d\varphi}{dr} \cdot \exp\left(-\frac{\varphi(r)}{k_B T}\right) \cdot dr$$

que l'on peut mettre sous la forme classique du viriel :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V}$$

où B(T) s'appelle, pour mémoire, le deuxième coefficient du viriel.

Rappelons que pour un gaz parfait, l'équation d'état s'écrit $\frac{PV}{RT} = 1$.

Connaissant expérimentalement B(T), on peut donc en déduire point par point $\varphi(r)$ pour peu que l'on ait une idée à priori de sa forme.

. Ainsi on pourra prendre un potentiel de Lennard-Jones pour des molécules non polaires :

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

où σ a la dimension d'une longueur et ε d'une énergie.
Ce potentiel est composé de deux termes ; un potentiel attractif et un potentiel répulsif (Fig. D.1).

. Quelquefois on améliore la représentation de φ, pour des molécules polaires, en ajoutant un terme qui prend en compte les orientations respectives des atomes A et B en interaction. On arrive ainsi à un potentiel de Stockmayer :

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] + \frac{\mu_A \mu_B}{r^3} \cdot g(\theta_A, \theta_B)$$

où les μ sont les moments dipolaires.

En guise de conclusion à cette méthode, nous dirons qu'elle donne en général des résultats satisfaisants, mais non généralisables car elle ne peut expliquer ce qui se passe réellement.

.../...

B - METHODE BASEE SUR LA MECANIQUE QUANTIQUE

Soit $\vec{R}$ les coordonnées de position des noyaux.
Soit $\vec{r}$ les coordonnées de position des électrons.

L'Hamiltonien complet du système s'écrit :

$$H = -\frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) + u(r,R) - \frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

où $V(R)$ décrit l'énergie potentielle d'interaction des noyaux et $u(r,R)$ décrit l'énergie potentielle des électrons dans le champ du noyau ainsi que leur énergie potentielle d'interaction mutuelle.

D'autre part, on a :

$$\frac{\partial^2}{\partial R^2} = \sum_{\alpha}' \frac{\hbar^2}{2m_A} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_A^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$$

correspondant à la partie cinétique de l'énergie.

Nous cherchons les fonctions d'ondes électroniques $\phi_n(r,R)$ telles qu'elles soient fonction propre de H à R fixé, les ϕ_n étant orthonormées $\langle \phi_n / \phi_n \rangle_r = 1$.

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + u(r,R) \right] \phi_n(r,R) = E_n(R) \cdot \phi_n(r,R)$$

Si nous posons $\Psi_{nJ} = \chi_{nJ} \cdot \phi_n$, ou χ_{nj} est la fonction d'onde correspondant au Jème niveau vibrationnel de la molécule, que l'on reporte dans l'équation complète, nous obtiendrons :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) + E(R) \right] \chi_{nJ} = W_{nJ} \chi_{nJ}$$

Interprétation classique :

Nous avons remplacé le problème de l'interaction entre deux atomes par un problème plus simple, celui du mouvement d'une particule de masse égale à la masse réduite du système dans un potentiel du rapprochement des nuages électroniques des deux atomes.

.../...

L'ensemble des E_n définit une courbe de potentiel (I Fig. D.2.a). En changeant les conditions initiales, on obtient une deuxième courbe de potentiel (II). Chaque courbe se décompose en un état liant et un état antiliant.

Problème de croisement de niveaux :

Considérons les quatre états électroniques de la figure D.2.a. Alors un point représentatif de I pourrait, au point de croisement, passer sur II qui représente pourtant, à grande distance, un état électronique différent. Si les états électroniques ont même symétrie, ce cas peut se produire. En revanche s'ils n'ont pas la même symétrie, il y a non croisement comme il est représenté sur la figure D.2.b.

Cela provient du fait que les éléments de matrice de H entre deux niveaux n_i et n_J correspondant au même état électronique ne sont pas nuls, ce que nous avons négligé précédemment :

$$\langle \Psi_{ni} | H | \Psi_{ni} \rangle = W_{ni} + \int \chi_{ni} \langle \phi_i | -\frac{\partial^2}{\partial R^2} | \phi_i \rangle \chi_{ni} \, dR$$

Autrement dit, H n'est pas diagonal dans la base des ψ_{n_i}. Pour le rendre diagonal, il faut lui ajouter un terme tel que :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) + E_n(R) - \langle \phi_i | -\frac{\partial^2}{\partial R^2} | \phi_i \rangle \right] \chi_{ni}(R) = W_{ni} \chi_{ni}$$

On aura alors :

$$\langle \Psi_{ni} | H | \Psi_{ni} \rangle = W_{ni}$$

$$\langle \Psi_{ni} | H | \Psi_{nJ} \rangle = 0 \text{ si } i \neq j$$

Tout se passe donc comme si on faisait intervenir l'énergie de collision comme Hamiltonien perturbateur. En fait, dans la suite des calculs, on prendra la vitesse de collision comme Hamiltonien perturbateur, ce qui conduira à des termes de couplage du genre :

$$\langle \phi_i | \frac{\partial}{\partial R} | \phi_J \rangle$$

.../...

Ce sont ces termes que nous allons essayer de calculer. Pour ce faire, il faut faire appel au théorème de Hellman-Feynmann : Soit une base $\{\phi_i\}$ telle que $H|\phi_i> = E_i|\phi_i>$ considérons alors le commutateur

$$\left[\frac{d}{dR}, H\right] = \left.\frac{dH}{dR}\right|_r = \frac{\partial V}{\partial R} \qquad \text{(en posant } H = T + V\text{)}$$

Alors nous avons d'une part :

$$<\phi_i|\left[\frac{d}{dR}, H\right]|\phi_J> = <\phi_i|\frac{\partial V}{\partial r}|\phi_J>$$

pour des ϕ_1 ayant même symétrie ; et d'autre part :

$$<\phi_i|\left[\frac{d}{dR}, H\right]|\phi_J> = <\phi_i|\frac{dH}{dR}|\phi_J>_r - <\phi_i|H\frac{d}{dR}|\phi_J>_r$$

$$= (E_J - E_i)<\phi_i|\frac{d}{dR}|\phi_J>_r$$

Soit donc la relation

$$<\phi_i|\frac{d}{dR}|\phi_J>_r = \frac{1}{E_J - E_i}\cdot<\phi_i|\frac{dV}{dR}|\phi_J>_r$$

Cela veut dire que les termes de couplages deviennent de plus en plus grands au voisinage des points de pseudo croisements, leur importance augmentant avec la vitesse relative des noyaux.

Conclusions :

Nous trouvons alors deux cas :

. *Etats adiabatiques* :

La vitesse relative de collision est faible, l'interaction électronique est supérieure à l'interaction des noyaux. Alors au point de croisement $<\phi_i|d/dR|\phi_J>$ agit comme perturbation et sépare les courbes potentielles de même symétrie. Il s'agit d'une collision élastique (Fig. D.2.a).

.../...

. *Etats diabatiques ou non adiabatiques* :

$< \phi_i | d/dR | \phi_J >$ n'est plus négligeable si la vitesse de collision est grande. Il peut alors y avoir croisement entre courbes potentielles de même symétrie. Puisqu'il y a changement d'état électronique, on a affaire à un choc inélastique (Fig. D.2.b).

De tels processus (diabatiques), s'ils ne sont pas courants, ne sont pas rares dans les gaz (N_2, N_2^+, NO [BOND et al., 65] ; AlH, BH [HERZBERG et al., 40] et il est très raisonnable de penser que dans les solides où les atomes sont très rapprochés, ce croisement de courbes de potentiel est plus fréquent que dans les gaz.

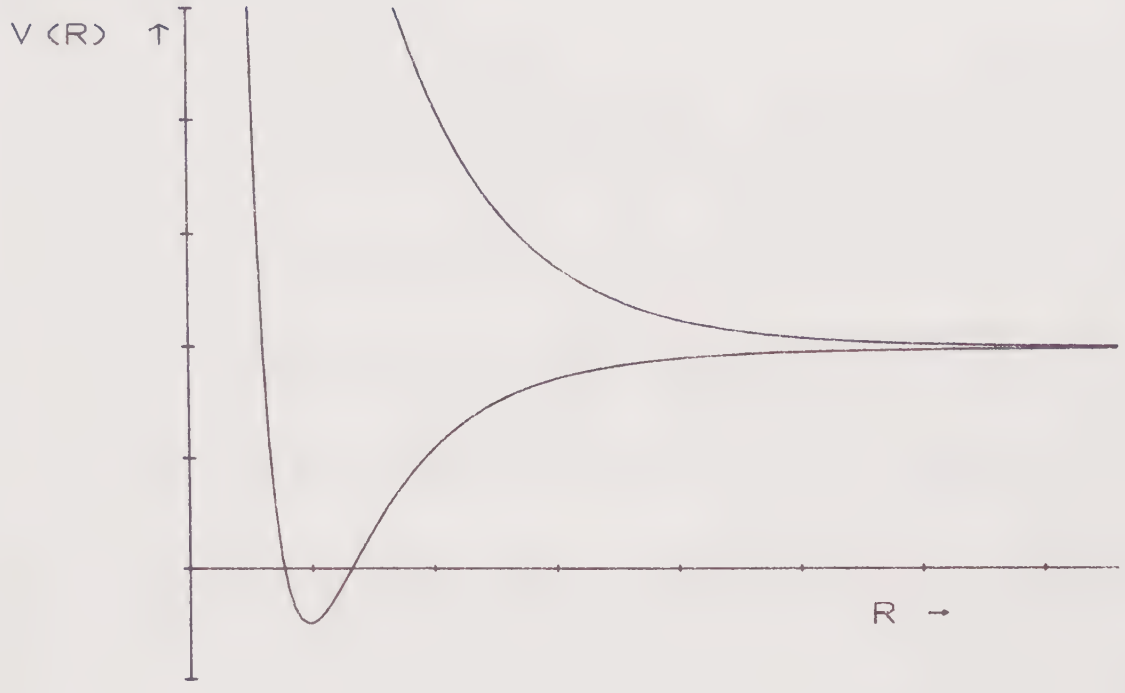


Fig. D.1 - Surface de potentiel moléculaire

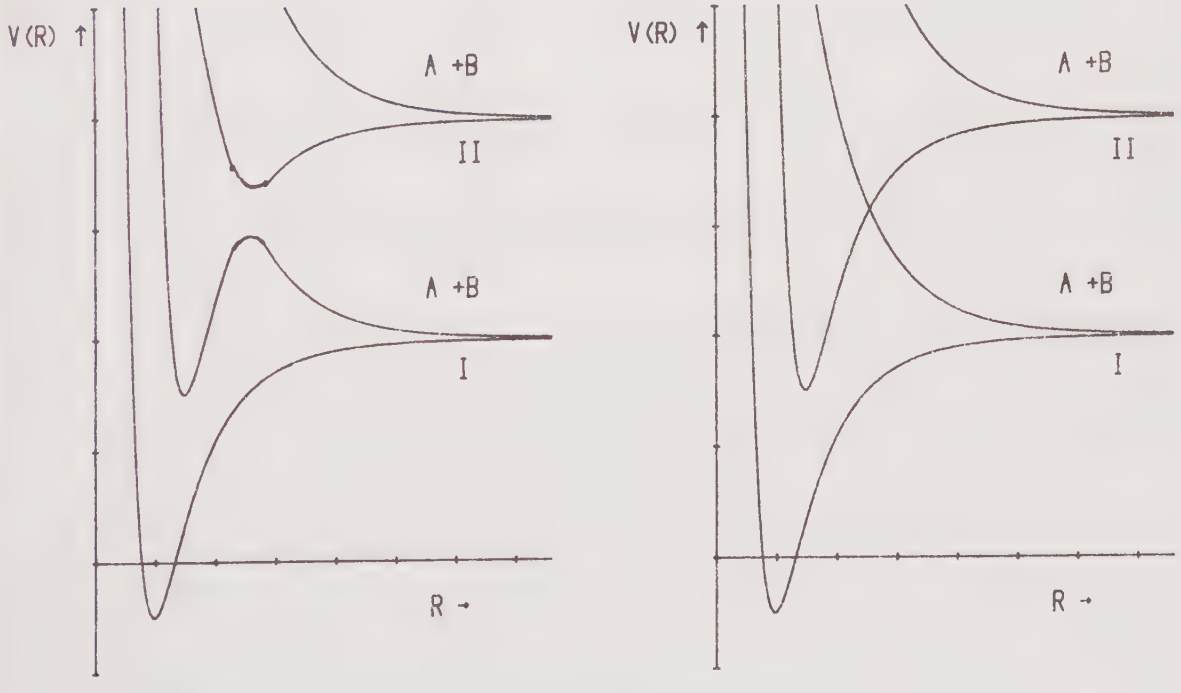


Fig. D.2 - Problème du croisement de niveau :
a/ collision adiabatique
b/ collision diabatique

REFERENCES

- H. ABE, "The application of gas plasma to the fabrication of MOS LSI", Proceedings of the 6th Conference on Sol. St. Device, Tokyo 1974

- C.A. ANDERSEN, Intern. J. Mass. Spectrosc. Ion Phys. 2, 61 (1969)

- C.A. ANDERSEN and J.R. HINTHORNE, Science 175, 853 (1972)

- N. ANDERSEN, K. JENSEN, J. JEPSEN, J. MELSKENS, E. VEJE, Applied Optics 13 (8) 1965 (1974)

- H.H. ANDERSEN, "Sputtering, and ion-source technology" IEEE and Nuclear Science NS-23, p. 959 (1976)

- G.S. ANDERSON, WM.N. MAYER, G.K. WEHNER, J.A.P. 33 (10) 2991 (1962)

- E. BADAREU, I. POPESCU, I. JOVA, Ann. Phys. 5,308 (1961)

- E. BADAREU, I. POPESCU, Gaz Ionisés (Dunod, Paris) (1968)

- E.M. BAROODY, J. Appl. Phys. 36, 3565 (1965)

- G.M. BATANOV, N.N. PETROV, Sov. Phys. Solid State 1, 1701 (1960)

- G.M. BATANOV, Sov. Phys. Solid State 2, 1839 (1961)

- YU.I. BEL'CHENKO, G.I. DIMOV, V.G. OUDNIKOV, Zh. Tekn. Fiz. 45(1), p. 68 (1975)

- W.R. BENNET, Ann. Phys. 18, 367 (1962)

- W.R. BENNET, W.L. FAUST, R.A. Mc FARLANE, C.K.N. PATEL, Phys. Rev. Lett. 8, (12) 470 (1962)

- R.S. BERRY, J. Chem. Phys. 45, 1228 (1966)

- R.L. BERSIN, Solid State Technology, Mai 31, (1976)

- P.M.S. BLACKETT, J. FRANCK, Z. Physik 34, 389 (1925)

- G. BLAISE, Radiation Effects 18, 235 (1973)

- J.W. BOND, J.W. WATSON, J.A. WELCH, Atomic theory of gas dynamics, ADDISON-WESLEY, p. 87 (1965)

- J.A. BONDUR, J. Vac. Science Technology 13 (5) (1976)

- G. BORDONALI et M.A. BIANCIFIORI, Premier Symposium Européen de la Pulvérisation (TOULOUSE), p. 159

- C. BOTTCHER, J. Phys. B 7, L 352 (1974)

- D. BOUCHIER, G. GAUTHERIN, C. SCHWEBER, S. RIGO, B. AGIUS, Le Vide, Les couches minces C.I.P., Nice, p. 382 (1976)

- W. BRAND, R. LAUBERT, Nucl. Instr. Methods, 47, 201 (1967)

- BRETAGNE, Thèse, ORSAY (1970)

- Y.V. BULGAKOV, Sov. Phys. Techn. Phys. 8, 369 (1963)

- H.S. BUTLER, G.S. KINO, The Physics of Fluids 6 (9) 1346 (1963)

- M. CANTAGREL, M. MARCHAL, J. of Mat. Science, 8, 1711, 1716 (1973)

- M. CAPITELLI, M. DILONARDO, Chem. Physics 30, 95 (1978)

- Y. CATHERINE, Thèse, NANTES (1970)

- D.V. Mc CAUGHAN et V.T. MURPHY, J.A.P., Vol. 44, n° 7, p. 3182 (1973)

- D.V. Mc CAUGHAN et KUSHNER, Thin Solid Films, 22, p. 359 (1974)

- R.P.H. CHANG, A.K. SINHA, A.P.L. 29, (1) 56 (1976)

- L.A. CHESTER, G.Y. ROBINSON, A.P.L. 32 (1) 60 (1978)

- Y. CHOUAN, D. COLLOBERT, J.A.P. 48 (6) 2274 (1977)

- Y. CHOUAN, D. COLLOBERT, M. SALVI, 3ème C.I.P., Nice (1979)

- Y. CHOUAN, D. COLLOBERT, A. RICARD, 33rd Gaseous Electronics Conference, Oklahoma (1980)

- Y. CHOUAN, D. COLLOBERT, J. Physique 43, 279 (1982)

- Y. CHOUAN, D. COLLOBERT, H. PRIGENT, J.P. TREGUIER, Rapport IG/CPM/PMT/7 (1977)

- Y. CHOUAN, D. COLLOBERT, H. PRIGENT, J.P. TREGUIER, Rapport IG/CPM/PMT/11 (1977)

- Y. CHOUAN, D. COLLOBERT, M. SALVI, Rapport IG/CPM/PMT/10 (1979)

- Y. CHOUAN, D. COLLOBERT, A. GUIVARC'H, M. LE CONTELLEC, J. RICHARD, Rapport NT/LAB/ROC/07 (1980)

- O. CHRISTENSEN, and P. JENSEN, Journ. of Phys. E, Vol. 5, p. 86 (1972)

- O. CHRISTENSEN, Thin Solid Films, 27, p. 63 (1975)

- A. COBAS, W.B. LAMB, Phys. Rev. 65, 327 (1944)

- J.W. COBURN et E. KAY, Applied Physics Letters, Vol. 18, n° 10, p. 435 (1971 a)

- J.W. COBURN et E. KAY, Solid State Technology, p. 49 (1971 b)

- J.W. COBURN et E. KAY, J.A.P. 43 (12), p. 4965 (1972 a)

- J.W. COBURN et E. KAY, Journal of Vac. Scien. and Technol. 9 (1), p. 27 (1972)

- J.N. COLES, Surface Sci. 79, 549 (1979)

- D. COLLOBERT, Thèse, ORSAY, 1975

- D. COLLOBERT, Y. CHOUAN , Thin Solid Films, 55, L 15 (1978)

- D. COLLOBERT, Y. CHOUAN, Symposium on Sputtering, VIENNE (1980)

- D. COLLOBERT, Y. CHOUAN, Rapport IG/CPM/PMT/2 (1978 a)

- D. COLLOBERT, Y. CHOUAN, Rapport IG/CPM/PMT/7 (1978 b)

- D. COLLOBERT, Y. CHOUAN, Rapport NT/LAB/ROC/29 (1981 a)

- D. COLLOBERT, Y. CHOUAN, Rapport NT/LAB/ROC/47 (1981 b)

- J.L. DELCROIX, Physique des Plasmas, DUNOD (1966)

- J.L. DELCROIX, C.M. FERREIRA, A. RICARD, "Metastables atoms and Molecules" in G. BEKEFI : Principles of Lasers Plasmas, John Wiley and Sons, N.Y. (1976)

- J.C. DE VOS, Physica 20, 690 (1954)

- L.A. DIETZ and J.C. SHEFFIELD, J. Appl. Phys. 46, 4361 (1975)

- L.F. DONAGHEY, K.G. GERAGHTY, T.S.F. 38, 271 (1976)

- A.E. DOUGLAS, Canad. J. Phys. 35, 71 (1957)

- R. DRAGILA, L. BARDOS, G. LONCAR, T.S.F. 34, 115 (1976)

- B. DREVILLON, J. HUC, A. LLORET, J. PERRIN, G. de ROSNY, J.P.M. SCHMITT, A.P.L., 37 (7) 646 (1980)

- G. ECKER, K.G. EMELEUS, Proc. Phys. Soc. B 67, 546 (1954)

- E. ELLIS, W.D. TWIDDY, J. Phys. B 2, 1366 (1969)

- E.H. FINK, K.H. WELGE, J. Chem. Phys. 46, 4315 (1967)

- T.G. FINN, B.L. CARNAHAN, W.C. WELLS, E.C. ZIPF, J. Chem. Phys. 63 (4) 1596 (1975)

- R.S. FREUND, J.A. SCHIAVONE, D.F. BRADER, J. Chem. Phys. 64, 1122 (1976)

- Von L. GERÖ Zeitschrift für Physics 118, 27 (1941)

- B.G. GIESSNER and G.G. MEISELS, Intern. J. Mass. Spectrosc. Ion Phys. 4, 84 (1970)

- D.T. GOLDMAN, A. SIMON, Phys. Rev. 111, 383 (1958)

- N. GOLDSMITH, W. KERN, RCA Rev. 28, 153 (1967)

- C.J. GOOD-ZAMIN, M.T. SHEHATA, D.B. SQUIRES and R. KELLY, Radiation Effects 35, 139 (1978)

- D. GREENE, Proc. Phys. Soc. London B 63, 876 (1950)

- J.H. GREINER, J.A.P. 45 (1) 32 (1974)

- H.D. HAGSTRUM, Phys. Rev. 119 (3) 940 (1960)

- D.E. HARRISON, Phys. Rev. 102, 1473 (1956)

- D.E. HARRISON, Phys. Rev. 105, 1202 (1957)

- D.E. HARRISON, J. Chem. Phys. 32, 1336 (1960)

- D.E. HARRISON, Jr, W.L. MOORE and H.T. HOLCOMBE, Radiation Effects 17, 167 (1973)

- D.E. HARRISON, Jr, P.W. KELLY, B.J. GARRISON and N. WINOGRAD, Surface Sci. 76, 311 (1978)

- A.U. HAZI, Chem. Phys. Lett. 25, 259 (1974)

- M. HECQ, J. Van CAKENGERGHE, G. GORINAS, Thin Solid Films, 33, 65 (1976)

- J. HELLER, T.S.F. 17, 163 (1973)

- D. HENRY, Thèse, ORSAY (1974)

- D. HENRY, M. JAN, J.P. TREGUIER, R. VUILLERMOZ, Phys. Letters A. (1974)

- E.B. HENSCHKE, Phys. Rev. 106, 737 (1957)

- E.B. HENSCHKE, Phys. Rev. 121, 1286 (1961)

- G. HERZBERG, L.G. MUNDIE, J. Chem. Phys. 8, 263 (1940)

- G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules - Van NOSTRAND ed, (1950)

- J.E. HESSER, B.L. LUTZ, Astro Phys. J. 159, 703 (1970)

- J. HOEFNER, R. SIGUSCH, H.R. DEPPE, Congrès International de Pulvérisation cathodique, Nice 1976, pp. 123-124

- W.D. HOFER, Radiation Effects 19, 263 (1973)

- E. HOLLANDS, D.S. CAMPBELL, J. Mater. Science 3, 544 (1968)

- F. HUND, Z. Physik 40, 742 (1927)

- K. ITO, N. ODA, Y. HATANO, T. TSUBOI, Chem. Phys. NL 21, 203 (1977)

- J.H. JEANS, The dynamical theory of gases (Dover N.Y. 1954)

- P. JOYES, J. Phys., 29, 774 (1968)

- P. JOYES, J. Phys. 05, 2191 (1972)

- J.H. KELLER, R.G. SIMMONS, IBM J. Res. Develop. 23 (1979) 24

- R. KELLY, N. GHI, Q. LAM, Rad. Effects 19, 39 (1973)

- F. KEYWELL, Phys. Rev. 87, 160 (1952)

- F. KEYWELL, Phys. Rev. 97, 1611 (1955)

- G.A. KHAYRALLAH, Phys. Rev. A 13 (6) 1989 (1976)

- P. KISLIUK, J.A.P. 30 (1) 51 (1959)

- J. KLERER, J. Electrochem. Soc. 112, 503 (1965)

- L. KLYNNING, B. LINDGREN, Arkiv för Fysik 33 (6) 73 (1967)

- H.R. KOENING, L.I. MAISSEL, IBM J. Res. Dev. 14, 168 (1970)

- G.J. KOMINIAK, J.E. UHL, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1), p. 170 (1976)

- V. KOURGANOFF, Introduction à la théorie générale du transfert de particules, Dunod, Paris 1967

- J. KOVACS, Rotational structure in the spectra of diatomic molecules, Adam HILGER, LTD London (1969)

- N. LAEGREID, G.K. WEHNER, J. Appl. Phys. 32, 365 (1961)

- L.T. LAMONT, J. et J.J. DE LEONE, Journal of Vac. Sci. Technol. 7 (1) p. 155 (1970)

- L.T. LAMONT and F.T. TURNER, J. Vac. Sci. and Tech. 11 (1) p. 47 (1974)

- L.D. LANDAU, E.M. LIFSCHITZ, Mécanique quantique, Ed. MIR (1971)

- R.D. LARRABEE, J. Opt. Soc. Am. 49, 619 (1959)

- W.L. LEE, G. OLIVE & D.L. PULFREY et L. YOUNG, J. Electrochem. Soc. : Solid State Science, p. 1172 (Sept. 1970)

- J.D. LESLIE, K. KNORR, J. Electrochem. Soc. 121, 263 (1974)

- J.R. LIGENZA, J.A.P., Vol. 36, n° 9, p. 2703 (Sept. 1965)

- J. LINDHARD, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 34 (14) (1965)

- J. LINDHARD, V. NIELSEN, M. SCHARFF, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 36 (10) (1968)

- P.F. LITTLE, A. VON ENGEL, Proc. Roy Soc. London A 224, 209 (1954)

- J.S. LOGAN, N.M. MAZZA, P.D. DAVIDSE, J. Vac. Sci. and Tech., Vol. 6, (1) p. 120 (1969)

- J.S. LOGAN, F.S. MADDOCKS, P.D. DAVIDSE, IBM, J. Res. Dev., p. 182, (Mars 1970)

- P. MAHADEVAN, G.D. MAGNUSON, J.K. LAYTON, C.E. CARLSTON, Phys. Rev. 140 (4 A) 1407 (1965)

- P.J. MARTIN and R.J. Mc DONALD, Surface Sci. 62, 537 (1977)

- J.W. MAYER, L. ERIKSSON, S.T. POLRAUX, J.A. DAVIES, Can. J. Phys. 46, 663 (1968)

- H.B. MICHAELSON, J.A.P. 48 (11) 4729 (1977)

- R. MIDDLETON, IEEE Trans. on Nucl. Sci. NS-23 (2), p. 1098 (1976)

- A.L.G. MITCHELL, M.W. ZEMANSKY, Resonance radiation and excited atoms (Camb. Un. Press. N.Y. 1961)

- J.M. MORABITO, R.K. LEWIS and J.C.C. TSAI, Appl. Phys. Letters 23, 260 (197

- A.E. MORGAN and H.W. WERNER, Anal. Chem. 49, 927 (1977)

- A.E. MORGAN and H.W. WERNER, J. Chem. Phys. 68, 3900 (1978)

- N.F. MOTT, Nature 257, 15 (1975)

- R.S. MULLIKEN, Phys. Rev. 32, 186 (1928)

- F.L. MURPHY, R.H. GOOD, Phys. Rev. 102 (6) 1464 (1956)

- G. NORLEN, Phys. Scr. 8, 249 (1973)

- H. NORSTRÖM, Vaccuum, 29, 10 (1979)

- A.C. NYCE, M.I. SHAPIRO et L.P. SKOLNICK, Rev. Sci. Instrum., Vol. 45, (9), p. 1119 (Sept. 1974)

- H. OECHSNER, W. GERHARD, Surface Science 44, p. 480 (1974)

- J.F. O'HANLON, J. Vac. Sci. Technol. 7, 330 (1969)

- G. OLIVE, D.L. PULFREY, L. YOUNG, T.S.F. 12, 427 (1972)

- S. PALETTO, M. BOURDILLOT, R. GOUTTE, C. GUILLAUD, Nouv. Rev. Optique 5 (1) p. 53 (1974)

- K. PEARMAIN, B.A. UNVALA, Vacuum 25 (1), p. 3 (1975)

- J. PERRIN, E. DELAFOSSE, J. Phys. D. Appl. Phys. 13, 759 (1980)

- L.G. PIPER, J.E. VELAZCO, D.W. SETSER, J. Chem. Phys. 59, 3323 (1973)

- L.G. PIPER, Chem. Phys. Lett. 28, 276 (1974)

- L.G. PIPER, M.A.A. CLYNE, P.B. MONKHOUSE, 34th Gaseous Conf. Boston (1981) International Report, Physical Science Inc. PSI-SR-118 (1981)

- W.A. PLISKIN, J. Vac. Sci. Technol. 14 (5) 1064 (1977)

- J. POMPEI, Thèse, BORDEAUX (1975)

- F.M. PROPST, E. LÜSCHER, Phys. Rev. 132, 1037 (1963)

- D. QUEMADA, Ondes dans les Plasmas, Hermann, Paris (1968)

- D. RAPP, I.B. ORTENBURGER, J. Chem. Phys. 33 (1960) 1230

- A. RICARD, D. COLLOBERT, M. MOISAN, à paraître (1982)

- J.M. RITCHIE, T.S.F. 34, 83 (1976)

- E.M. ROBINSON, J. Appl. Phys. 36 (11) 3565 (1965)

- Von G.D. ROCHESTER, Z. Physik, 101 (1936)

- F. ROHRBACH, Rapport CERN n° 71-28 (1971)

- D. ROSENBERG, G.K. WEHNER, J. Appl. Phys. 33, 1842 (1962)

- D.E. ROSNER, W.J. ALLENDORF, J. Chem. Phys. 40, 3441 (1964)

- G.A.W. RUTGERS, J.C. DE VOS, Physica 20, 133 (1954)

- J.B. SANDERS, Canad. J. of Phys. 65, 455 (1968)

- H.E. SCHIOTT, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 35 (9) (1966)

- J.P.M. SCHMITT, Communication privée

- W. SCHROEN, J.A.P. 39, 2671 (1968)

- L. SCHWARTZ, Méthodes mathématiques pour les sciences physiques (Hermann, Paris) (1965)

- T.E. SHARP, Atomic Data, 2, 119 (1971)

- F. SHINOKI et A. ITOH, JAP J.A.P. Suppl. 1, p. 505 (1974)

- F. SHINOKI, A. ITOH, J.A.P. 46 (8) 3381 (1975)

- J.M. SHROEER, T.N. RHODIN, and R.C. BRADLEY, Surface Sic. 34, 571 (1973)

- P. SIGMUND, Phys. Rev. 184, 383 (1968)

- P. SIGMUND, Appl. Phys. Letters, 14, 114 (1969)

- W.R. SINCLAIR, F.G. PETERS, J. Am. Ceram. Soc. 46, 20 (1963)

- G. SLODZIAN and J.F. HENNEQUIN, Compt. Rend. (Paris) B263, 1246 (1966)

- G. SMOLINSKY, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 11, (1), p. 33 (1974)

- S. SOMOEKH, J. Vac. Science Technology 13 (5) (1976)

- L.V. SPENCER, Phys. Rev. 98 (6) 1597 (1955)

- A.J. STIRLING, W.D. WESTWOOD, T.S.F. 7, 1 (1971)

- H.A. STORMS, K.F. BROWN and J.D. STEIN, Anal. Chem. 49, 2023 (1977)

- R.V. STUART, G.K. WEHNER, J.A.P. 35, 1819 (1964)

- K. SUBUKI, K. KUCHISTU, Bull. of Chem. Soc. Japan 50 (8) 1905 (1977)

- D. TABLAIR, N.M. Mac LEOD, J.S. ORR, "Radiation in the vacuum ultraviolet from discharges in gas mixtures"

- I. TERZIC, B. PEROVIC, Surface Science, 21, 86 (1970)

- G. THOMAS and E.E. DE KLUIZENUAAR, Nucl. Instr. Methods 132, 449 (1976)

- J.B. THOMPSON, Proc. R. Soc. London 262, 503 (1961)

- M.W. THOMSON, Phil. Mag. 18, 377 (1968)

- G.J. TIBOL et R.W. HULL, Journal of Electrochemical Society, p. 1368 (Dec. 1964)

- N.H. TOLK, D.L. SIMS, E.B. FOLEY, C.W. WHITE, Rad. Effects 18, 221 (1973)

- C.H. TOWNES, Phys. Rev. 65 (11-12) 319 (1944)

- J.P. TREGUIER, Thèse, ORSAY (1975)

- J.C.C. TSAI et J.M. MORASITO, Surf. Science, 44, p. 247 (1974)

- I.S.T. TSONG and N.A. YUSUF, Appl. Phys. Letters 33, 999 (1978)

- R.T.C. TSUI, Physical Review 168 (1) 107 (1968)

- G. TURBAN, Thèse, NANTES (1971)

- A. TUROS, W.F. Van der WEG, D. SIGURD, J.W. MAYER, J.A.P. 45 (6) 2777 (1974)

- R.M. VALETTA, J.A. PERRI, J. RISEMAN, Electrochem. Technol. 4, 402 (1966)

- W.F. VAN DER WEG, D.J. BIERMAN, Physica 44, 206 (1969)

- V.I. VEKSLER, Soviet Physics, Solid State 11 (11) 2540 (1970)

- G.H. WANNIER, Phys. Rev. 90, 817 (1953)

- P.M. WATERS, Phys. Rev. 111 (4) 1053 (1958)

- W.D. WESTWOOD, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1) 1 (1978)

- C.W. WHITE, N.H. TOLK, Physical Rev. Letters 26 (9) 486 (1971)

- C.W. WHITE, D.L. SIMMS, N.H. TOLK, D.V. Mc CAUGHAN, Surface Science 49, 657 (1975)

- W.S. WHITLOCK, J.E. BOUNDEN, Proc. Phys. Soc. London 77, 845 (1961)

- P. WILLIAMS and C.A. EVANS, Jr, Surface Sci. 78, 324 (1978)

- P. WILLIAMS, Surface Science 90, 588 (1979)

- H.F. WINTERS, Research Report, RJ 2547 (1979)

- J. WONG, J. Electron. Mater. 5, 113 (1976)

- L.C. WU, J.E. GREENE, J.A.P. 50 (7) 4966 (1979)

- N. YOKOYAMA, T. MIMURA, K. ODANI, M. FUKUTA, A.P.L. 32 (1) 58 (1978)